

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ МІСЬКОГО
ГОСПОДАРСТВА**

Л.М. Крутій, В.Х. Далека, М.А. Голтв'янський, О.С. Гордієнко

**РЕМОНТ ТЕХНІЧНИХ ЗАСОБІВ
ЕЛЕКТРИЧНОГО ТРАНСПОРТУ**

ЛУЖНІ АКУМУЛЯТОРНІ БАТАРЕЇ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для студентів 4-5 курсів усіх форм навчання напрямку «Електромеханіка»)



ХАРКІВ ХНАМГ 2009

Крутій Л. М. Ремонт технічних засобів електричного транспорту. Лужні акумуляторні батареї. Конспект лекцій (для студентів 4-5 курсів усіх форм навчання напряму «Електромеханіка») / Авт.: Л. М. Крутій, В. Х. Далека, М. А. Голтв'янський, О. С. Гордієнко, Харк. нац. акад. міськ. госп-ва – Х.: ХНАМГ, 2009. – 99 с.

Автори: Л. М. Крутій,
В. Х. Далека,
М. А. Голтв'янський,
О. С. Гордієнко

Рецензент: доцент кафедри «Електричний транспорт» ХНАМГ, к.т.н. І. Л. Скуріхін.

Рекомендовано засіданням кафедри «Електричний транспорт»
протокол № 13 від 27 травня 2008 р.

ЗМІСТ

Стор.

ВСТУП.....	4
ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ.....	5
ПРОЦЕСИ НА ОКИСНО-НІКЕЛЕВОМУ ЕЛЕКТРОДІ.....	8
ПРОЦЕСИ НА КАДМІЄВОМУ І ЗАЛІЗНОМУ ЕЛЕКТРОДАХ.....	12
ЕЛЕКТРОЛІТ.....	14
ПРОЦЕСИ В НІКЕЛЬ-КАДМІЄВОМУ АКУМУЛЯТОРІ.....	19
КОНСТРУКЦІЯ НІКЕЛЬ-КАДМІЄВИХ І ЗАЛІЗО-НІКЕЛЕВИХ АКУМУЛЯТОРІВ.....	22
ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКУМУЛЯТОРІВ.....	24
РЕЖИМИ РОБОТИ АКУМУЛЯТОРНИХ БАТАРЕЙ.....	35
ЗАРЯД АКУМУЛЯТОРІВ.....	45
РОЗРЯД АКУМУЛЯТОРІВ.....	52
ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В АКУМУЛЯТОРАХ.....	58
САМОРОЗРЯД АКУМУЛЯТОРІВ.....	64
АКУМУЛЯТОРНА БАТАРЕЯ 9НКЛБ-70.....	67
ПРИГОТУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ.....	72
ВІДНОВЛЕННЯ (РЕГЕНЕРАЦІЯ) ЕЛЕКТРОЛІТУ.....	77
ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ ДИСТИЛЬОВАНОЇ ВОДИ.....	79
ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ ВУГЛЕКИСЛОТИ В ЕЛЕКТРОЛІТІ.....	80
ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ ЇДКОГО ЛІТІЮ В ЕЛЕКТРОЛІТІ.....	85
ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ ЄМНОСТІ АКУМУЛЯТОРІВ.....	86
НЕСПРАВНОСТІ ЛУЖНИХ АКУМУЛЯТОРІВ І МЕТОДИ ЇХ УСУНЕННЯ.....	95
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	98

ВСТУП

В Україні експлуатується електричний транспорт: у містах тролейбуси, трамваї, метрополітен, між містами - електропоїзди. Їх бортові системи низької напруги як джерела гарантованого живлення використовують акумуляторні батареї, застосування яких в першу чергу пов'язане з достатньо швидким поповненням відібраної електроенергії і малим внутрішнім опором. Відносно невелика відмінність напруг заряду і розряду дозволяє буферну роботу акумуляторних батарей поєднати з основним джерелом напруги бортової мережі. З екологічного погляду найбільш безпечними є лужні акумулятори, оскільки в аварійних випадках електроліт - їдкий калі - не виділяє отруйних газів.

Залежність розрядної ємності і напруги заряду від температури електроліту, яка практично рівна температурі навколишнього середовища, утруднює підтримку необхідної якості напруги бортової мережі. У спекотну пору року спостерігається перезаряд акумуляторів і пов'язане з ним часте доливання дистильованої води, що приводить до забруднення електроліту вуглекислотою, що в кінцевому випадку приводить до зниження розрядної ємності. У холодну пору року для виключення недозаряду доводиться піднімати рівень зарядної напруги, що згубно позначається на роботі ряду споживачів електроенергії бортової мережі, зокрема на лампах розжарювання. Тому для експлуатації і ремонту акумуляторних батарей, що встановлені на технічних засобах електричного транспорту фахівцям необхідні чіткі знання процесів, що протікають в акумуляторах, та методів контролю їх технічного стану. Оскільки завдання вузів – це поповнення кадрів, то матеріал, викладений в даній роботі може бути використаний студентами для поповнення своїх знань в часи самостійної роботи.

Необхідність написання даної роботи виникла у зв'язку з дефіцитом технічної літератури.

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Бортова мережа низької напруги рухомого складу електричного транспорту містить автономне гарантоване джерело електричної енергії – акумуляторну батарею. Використаємо визначення ГОСТ 15596-82.

Акумулятор – хімічне джерело струму, що складається з електродів і електроліту, вміщене в одну посудину й призначене для багаторазового розряду за рахунок відновлення ємності шляхом заряду електричним струмом.

Акумуляторна батарея – електрично з'єднані між собою акумулятори, оснащені виводами й розміщені, як правило, в одному корпусі.

Хімічне джерело струму – пристрій, в якому хімічна енергія активних речовин, що містяться у ньому, безпосередньо перетворюється в електричну енергію під час протікання електрохімічних реакцій в середовищі з електролітом.

Електроліт – рідка речовина в хімічному джерелі струму, що містить рухомі іони, що забезпечують її іонну провідність та протікання електрохімічної реакції на фазовій межі електроду.

Принципом дії будь-якого хімічного джерела струму є те, що хімічна енергія активних речовин, що міститься в електродах, при протіканні просторово роз'єднаних електролітом окислювально-відновлюваних процесів і при замкненому зовнішньому електричному ланцюгу перетворюється безпосередньо в електричну енергію (рис. 1).

Хімічна реакція – обмін валентними електронами, що при безпосередній взаємодії реагентів йде з виділенням тепла (говорять «хімічна реакція»), а за наявності роз'єднувача – електроліту зі створенням просторово роз'єднаних електричних зарядів, що при замиканні зовнішнього електричного ланцюгу викликають електричний струм (говорять «електрохімічна реакція»). Хоча в принципі відбувається той самий окислювально-відновлюваний процес обміну валентними електронами, але один з них протікає на мікровідстанях, а другий – на макровідстанях.

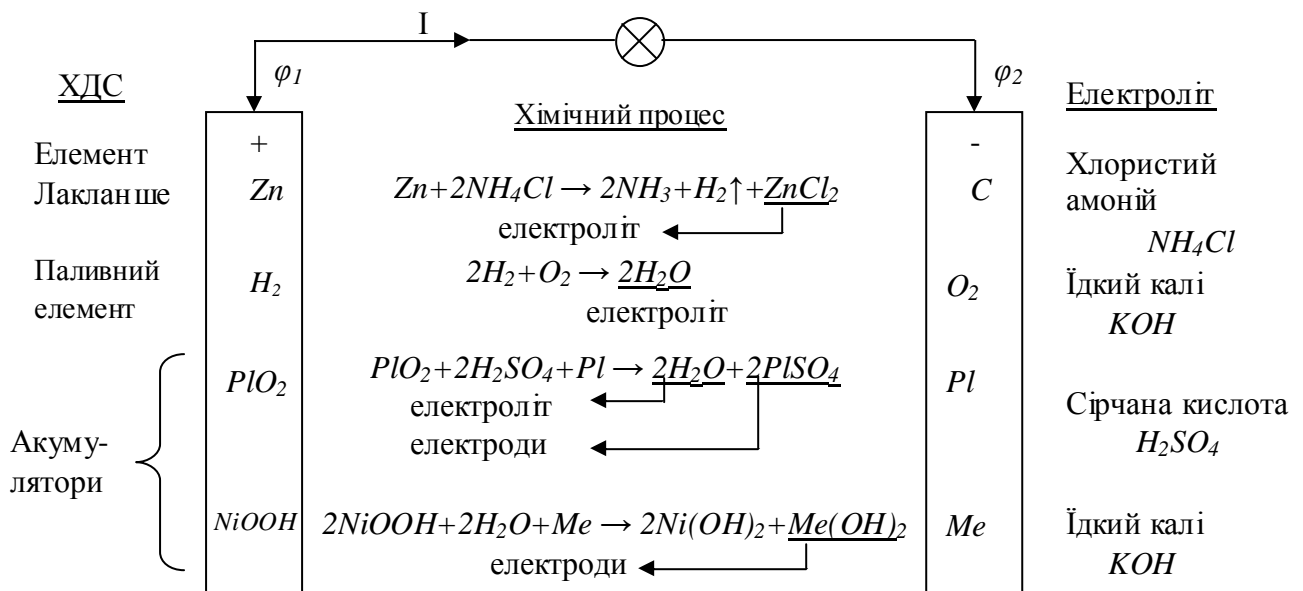


Рис. 1 – Фізико-хімічні процеси в хімічних джерелах струму

Особливість акумуляторів – оберненість окислювально-відновлювальних процесів залежно від напрямку електричного струму в акумуляторі. При розряді електричний струм у зовнішньому ланцюгу й всередині акумулятора протікає під дією ЕРС хімічно роз'єднаних електричних зарядів. При заряді струм в акумуляторі протікає у зворотному напрямку за рахунок напруги зовнішнього джерела, що вища за ЕРС акумулятора. При цьому відбувається перетворення електричної енергії в хімічну.

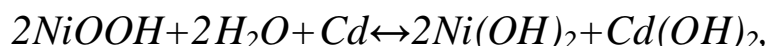
Акумуляторні батареї, які встановлюють на рухомому складі електричного транспорту, повинні відповідати як загальним вимогам, що ставляться до хімічних джерел струму, так і специфічним, що пов'язані з умовами їх експлуатації:

- до специфічних вимог відносяться висока механічна міцність, широкий діапазон робочих температур, пологість розрядних характеристик, мінімально можлива різниця між зарядною і розрядною напругою, швидке відновлення ємності при заряді на постійній напрузі, малий внутрішній опір.

Порівняльний аналіз характеристик різних типів акумуляторів та вимог, що ставляться до них, свідчить, що для електричного транспорту найбільш корисні буферні нікель-кадмієві акумуляторні батареї. Але через відносно невелику

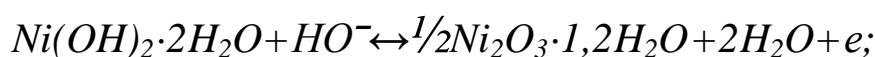
вартість іноді застосовують і залізо-кадмієві акумулятори. У цих акумуляторах позитивним електродом є окисно-нікелевий електрод $Ni(OH)_2$, електролітом – водний розчин лугу (їдкого калі KOH), а негативним електродом – кадмій Cd (залізо Fe).

Хімічні процеси, що протікають в нікель-кадмієвому акумуляторі, в загальному вигляді прийнято відображати рівнянням окислювально-відновлюваної реакції

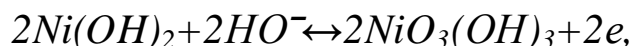


що не показує в повній мірі механізм протікання процесів розряду (\rightarrow) та заряду (\leftarrow). Тому існує декілька точок зору на рахунок цих процесів. Так, процеси, що протікають на позитивному окисно-нікелевому електроді, являють собою

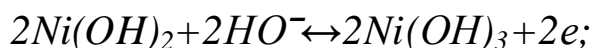
- з термодинамічних розрахунків (рівняння Цеднера)



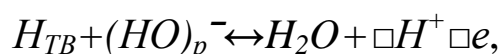
- з хімічного аналізу (рівняння Ферстера)



що у спрощеному вигляді



- з квантової теорії (рівняння переносу електронів та дирок \square в р-переході)



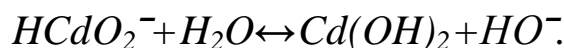
що називається дифузією іонів кисню O^{2-} . Тут індекси ТР – тверда речовина та р – розчин.

Процеси на негативному кадмієвому електроді відбуваються у два етапи:

- на першому етапі розчиняється кадмій, тобто його перехід у розчин



- на другому етапі – гідратизація $Cd(OH)_2$



Зображені процеси відбуваються за рахунок переносу іонів в електроліті. Рухомість іонів в електроліті залежить від його густини й температури. Тому в процесі експлуатації акумуляторів, як правило, приділяють необхідну увагу фізико-хімічному стану електроліту.

Для більш повного розкриття механізму процесів, що відбуваються в лужних акумуляторах, розглянемо докладніше, що відбувається на його електродах та з його електролітом.

ПРОЦЕСИ НА ОКИСНО-НІКЕЛЕВОМУ ЕЛЕКТРОДІ

Як було сказано раніше, існує декілька точок зору на механізм процесів, що протікають на окисно-нікелевому електроді.

Різниця в рівняннях Цеднера і Ферстера тільки в тому, що вони передбачають різний ступінь гідратизації окислів нікелю. Тут за первинний продукт заряду приймають NiO_2 , що вільно або під дією $Ni(OH)_2$ частково переходить в $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ і в Ni_2O_3 , утворюючи твердий розчин змінного складу. Потенціал цих з'єднань залежить від вмісту кисню. Розходження між зарядними і розрядними кривими окисно-нікелевого електроду пов'язано з втратою енергії при переході частини NiO_2 в Ni_2O_3 . Луг $K(OH)$ електроліту безпосередньо в хімічній реакції не бере участі, а є тільки середовищем, де відбувається електрохімічний іоннообмінний процес.

Насправді на електроді протікають більш складні процеси. Окисли нікелю існують в декількох модифікаціях, що відрізняються ступенем гідратизації. Тому наведені рівняння не досить вірно передають баланс води в процесі реакції. Гідрат закису нікелю утворюється найчастіше у формі β - $Ni(OH)_2$, що має шарову структуру з неупорядкованою кристалічною решіткою. Ця неупорядкованість добре впливає на електрохімічну активність. Під час заряду, як правило, утворюється гідрат окису нікелю у формі β - $Ni(OH)_2$. Однак, за великої концентрації лугу або великих струмах заряду можливі утворення γ - $Ni(OH)_2$, що займають більший питомий об'єм. Набухання, що пов'язане з

цим, нерідко призводить до погіршення контакту й деформації електроду. Перехід кристалічної решітки окислів до більш впорядкованого стану, збільшення і ущільнення частинок активної маси призводять до «старіння» електроду.

З точки зору сучасної теорії електрохімії активна речовина зарядженого окисно-нікелевого електроду є з'єднанням $NiOOH$ з кристалічною структурою β - форми, що при розряді переходить у гідрат закису нікелю $Ni(OH)_2$. Перехід гідрату закису нікелю $Ni(OH)_2$ в β - $NiOOH$ при анодній поляризації здійснюється шляхом дифузії протонів з решітки закису нікелю у розчин електроліту:

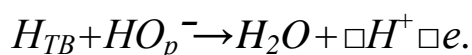


де іони водню H^+ зв'язуються еквівалентною кількістю лугу. Хоча в решітці фактично переміщуються протони, цей процес еквівалентний дифузії іонів O^{2-} від поверхні до глибини зерна гідрату. Еквівалентне число іонів Ni^{2+} при цьому переходить у Ni^{3+} . Гідрат окису нікелю $Ni(OH)_2$ є ізолятором, але під час окислення він набуває властивостей напівпровідника з провідністю, що збільшується в міру його окислення. Завдяки цьому надлишкові електрони можуть передаватися часткам струмоведучого матеріалу (графіту), що знаходиться в контакті із зернами гідрату закису нікелю. Видалення протонів з решітки гідрату закису нікелю не викликає спотворення її параметра, тому перехід від $Ni(OH)_2$ до $NiOOH$ може здійснюватися безперервно. Під час розряду здійснюється зворотній процес дифузії іона водню з електроліту до решітки гідрату закису нікелю. Утворення поверхневого шару, що не проводить струм, гідрату закису нікелю завершує його відновлення до того, як всі зерна повернуться у вихідне положення. Тому розрядний процес сильно залежить і від сили розрядного струму; чим більше поверхня і чим менше струм розряду, тим більшу ємність можна зняти із зерна. Але тут залишається незрозумілим питання участі в окислювально-відновлюваному процесі молекул води. Експериментально доведено, що ні виділення, ні поглинання води при роботі електроліту не відбувається, але все таки спостерігається незначна зміна

концентрації електроліту, яка, скоріш за все, пов'язана з адсорбцією луку при заряді і десорбцією при розряді через різну ступінь гідратизації активного матеріалу. При цьому ці зміни не помічаються під час звичайних способів вимірювання густини електроліту.

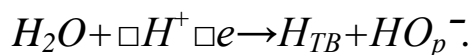
У нашій країні розповсюджена напівпровідникова теорія процесів на окисно-нікелевому електроді. Сутність її: гідрат закису нікелю $Ni(OH)_3$ розглядається як напівпровідник р-типу з електропровідністю, що обумовлена надлишком кисню, проти теорії стехіометричної кількості, згідно з якою кількісне співвідношення між реагуючими речовинами відображується цілими числами, що справедливо для всіх газоподібних і рідких, а також для більшості твердих хімічних сполук. Тут також кисень розглядають як акцептор, тобто домішку, що активізує негативні іони. Це еквівалентно тому, що декілька іонів HO^- у решітці гідрату закису нікелю заміщено іонами O^{2-} , а така ж кількість іонів Ni^{2+} заміщена іонами Ni^{3+} .

Під час анодної поляризації протони з решітки $Ni(OH)_2$ переходять у розчин електроліту, де взаємодіють з іонами HO^- . При цьому у поверхневому шарі виникають протонні дефекти $\square H^+$, що обов'язково викликають утворення еквівалентної кількості іонів Ni^{3+} , тобто електродних дефектів $\square e$. Рівняння зарядного процесу має такий вигляд:



Вихід протонів з поверхневого шару у розчин викликає їх дифузію з глибини зерна на поверхню, що рівнозначно зворотному руху протонодефектів (іонів O^{2-}). У міру протікання процесу швидкість дифузії протонів стає менше швидкості анодного процесу і в поверхневому шарі зменшується концентрація протонів. У цьому випадку постійна швидкість процесу може підтримуватися тільки за умови безперервного збільшення потенціалу. Збільшення потенціалу призводить до моменту, коли іони HO^- починають переходити з розчину електроліту і взаємодіяти з електронними дефектами. Це відбувається, коли весь поверхневий шар зерна перетворився на NiO_2 .

Під час катодного процесу, навпаки, протони з розчину переходять в окисел і захоплюються протонними дефектами $\square H^+$. Рівняння розрядного процесу має вигляд:



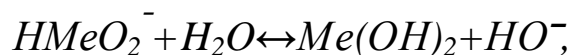
Збільшення концентрації протонів у поверхневому шарі викликає їх дифузію у глибину зерна, це еквівалентно дифузії іонів O^{2-} на поверхню. У міру протікання процесу концентрація O^{2-} у поверхневому шарі зменшується, що викликає зниження потенціалу електрода. При повному перетворенні поверхневого шару в гідрат закису нікелю $Ni(OH)_2$ відбувається різке падіння потенціалу, коли ще значна частина зерна не відновилося до $Ni(OH)_2$.

Для збільшення електропровідності в активну масу додають близько 20% природного лусковидного графіту, що не бере участі в хімічних реакціях. Тонкий штучний графіт не може застосовуватися, тому що він при заряді легко окислюється. Як було сказано вище, гідрат закису нікелю проводить струм і під час анодної поляризації (заряді), окислення активної маси починається в місцях тісного контакту зі струмовідводом (графітом). У міру окислення гідрату закису нікелю електропровідність зерен активної маси збільшується і електрохімічний процес поступово охоплює все зерно. Під час розрядного процесу в першу чергу відбувається відновлення зовнішніх зерен. Утворення при цьому гідрату закису нікелю веде до різного збільшення перехідного опору між активною масою і струмовідводом. Роль графіту тут полягає у зменшенні перехідного опору між активною масою і струмовідводом.

Окрім графіту в активну масу електрода додають 2-3% $Ba(OH)_2$ або 1-5% кобальту у вигляді порошку або розчину $CoSO_4$.

ПРОЦЕСИ НА КАДМІЄВОМУ І ЗАЛІЗНОМУ ЕЛЕКТРОДАХ

На межі кадмієвого і залізного електродів і лужного розчину (електроліту) відбувається хімічна реакція у два етапи. На першому етапі здійснюється розчин металів – перехід у розчин ($HCdO_2^-$ і $HFeO_2^-$), а потім їх гідратизація:



де *Me* (метал) – *Cd* або *Fe*, і напрямки процесів (\rightarrow) – розрядів і (\leftarrow) – заряду.

Завершення анодного процесу (розряду) на кадмієвому і залізному електродах викликане пасивацією металів під впливом кисню, що адсорбується на металах. Кисень у кількостях, що дорівнюють декільком молекулярним шарам для кадмію і навіть частки молекулярного шару для заліза, призводить до повної пасивації цих електродів. Тому ємність, що знімається з кадмієвого і залізного електродів, обмежена через схильність цих металів до пасивації в лужному розчині.

Зарядний процес для кадмієвого і залізного електродів протікає однаково, тобто через утворення аніонів цих металів, що відновлюються на катоді до металу. Однак хід зарядних кривих кадмієвого і залізного електродів відрізняється.

Крива заряду кадмієвого електроду має дві чітко виражені потенційні ділянки. Перша з них відповідає відновленню гідрату закису кадмію $Cd(OH)_2$ до металічного кадмію. Цей процес йде з невеликою перенапругою, величина якого не перевищує 0,1 В рівномірного стану. Але виділення водню на кадмії відбувається з дуже великою перенапругою, тому цей процес має місце тільки після відновлення всього кадмію.

На залізному електроді, хоча його рівномірний потенціал мало відрізняється від кадмію, відношення потенціалів виділення металів і водню інше: відновлення окислів заліза відбувається з великою потенційною перенапругою (близько 0,25 В на початку заряду), а відновлення водню на залізі, навпаки, з малою. Тому одночасно з відновленням заліза майже з самого початку заряду проходить розряд іонів водню. Під час розряду частка струму, що витрачається на виділення водню, росте, а частка струму, що йде на відновлення заліза, падає. Крива зарядів електроду не має чітких меж, що відповідають кожному з цих процесів, а використання струму є невеликим (близько 10%).

В активну масу кадмієвого електроду додають 5-30% дисперсного заліза. Цей додаток запобігає спеченню кадмію під час циклування. Дисперсне залізо може навіть брати участь у струмоутворювальній реакції, однак практична частка участі заліза при роботі кадмієвого електроду мала. В якості активуючого додатку в активну масу кадмієвого електроду нікель-кадмієвого акумулятора додають окисли нікелю, що беруть участь в електрохімічних перетвореннях на кадмієвих електродах і є причиною другої затримки потенціалу на розрядній кривій кадмієвого електроду. Окрім окислів нікелю, активуючу дію має окис мангану, що стабілізує ємність кадмієвого електроду протягом тривалого терміну служби, допомагаючи при цьому утворенню високодисперсного гідроокису кадмію. Додаток в активну масу солярного мастила в кількості 8-9% до ваги кадмію вже до 20-го циклу підвищує ємність електроду і стабілізує її порівняно з ємністю контрольного електроду, при цьому стабілізуюча дія зберігається на весь термін служби акумулятора. На перших циклах помічено зниження ємності електроду, оскільки тут важкий в основному зарядний процес. Однак в подальшому ці труднощі перекриваються ефектом диспергування кадмієвої губки під дією солярного мастила, і ємність електроду стає вищою, ніж у контрольного. У зв'язку зі значним розвитком поверхні електроду використання кадмію в активній масі електроду підвищується на 25-35%. Додавання окислів мангану обумовлює низьку дисперсність зерен гідрату закису кадмію $Cd(OH)_2$, що збільшує ресурс акумулятора при зберіганні в розрядженому стані.

Диспергування – утворення дисперсних структур, тобто тонке подрібнення твердих тіл з метою отримання великої активної поверхні.

В активну масу залізного електроду вводять активізуючі добавки. Додавання гідрату закису нікелю $Ni(OH)_2$ значно знижує перенапругу катодного відновлення окислів заліза і, як наслідок, значною мірою полегшує зарядний процес. Окрім того, спостерігається і деяка позитивна дія закису нікелю на хід анодного процесу при розряді. Обидва ці фактори – полегшення зарядного процесу і збільшення глибини анодного окислення електроду при

розряді приводять до значного збільшення ємності залізного електроду. Позитивну дію мають також сульфіді, напівсульфіді і тіосульфіді, які в розчині утворюють іони S^{2-} . Сульфіти і сульфати такої дії не мають, а, навпаки, погіршують характеристики залізного електроду. Ефективність додавання сірки настільки велика, що, додаючи сірку безпосередньо до електроліту до завершення розряду, можна активувати навіть повністю запасивований при розряді електрод і отримати від нього деяку додаткову ємність. Досягнути найбільшої активації залізного електроду вдається при спільному додаванні нікелю і сірки, перша з яких має позитивну дію на відновлення окислів при заряді, а друга – на анодний розчин заліза при розряді.

Для кадмієвого електроду найбільш шкідливими домішками є кальцій і талій, а для залізного електроду – манган, алюміній і кальцій. Отруйна дія алюмінію вже сильно помітна при наявності 0,02% в активній масі відносно заліза і 0,01% в електроліті відносно KOH . Отруйна дія проявляється зменшенням коефіцієнта використання активних мас і підвищенням саморозрядом. Механізм дії – утворення поверхневої плівки на частинках активної маси. Джерело забруднення: окисли заліза, що отримують з перритових недопалків, графіт, що входить до позитивного електроду і електроліту.

ЕЛЕКТРОЛІТ

У нікель-кадмієвих і нікель-залізних акумуляторах, які працюють при температурах не нижче $-15^{\circ}C$, застосовують водний 20-22% розчин їдкого калі KOH (густина 1,19-1,21 г/см³) з додаванням 5-20 г/л їдкого літію $LiOH$. Для роботи акумулятора при більш низьких температурах застосовують більш концентрований розчин лугу, і якщо температура знижується до $-40^{\circ}C$ – застосовують 26-28% розчин KOH (густина 1,25-1,29 г/см³). Гідрат літію $LiOH$ в цьому випадку не додають через зниження електричної провідності.

В електрохімічних процесах, що протікають в акумуляторах, електроліт бере найактивнішу участь. Його концентрація у безпосередній близькості до пластин змінюється як при заряді, так і при розряді, хоча в загальному об'ємі залишається незмінною. При заряді концентрація електроліту знижується біля негативного електроду і збільшується біля позитивного. При розряді має місце зворотній розподіл концентрацій. Однак такий місцевий перерозподіл не може бути викритий вимірюванням питомої ваги всього електроліту. Загальна густина останнього залишається незмінною.

Для роботи акумулятора при низьких температурах підвищують концентрацію розчину KOH , тому що від його концентрації залежить температура замерзання електроліту. Найнижча температура замерзання $-65^{\circ}C$ спостерігається при густині близько $1,30 \text{ г/см}^3$. Подальше збільшення концентрації не супроводжується зниженням температури замерзання. При морозі у $-65^{\circ}C$ увесь розчин замерзає повністю з будь-якою концентрацією. Це добре видно з діаграми стану розчину їдкого калі в залежності від температури (рис.2).

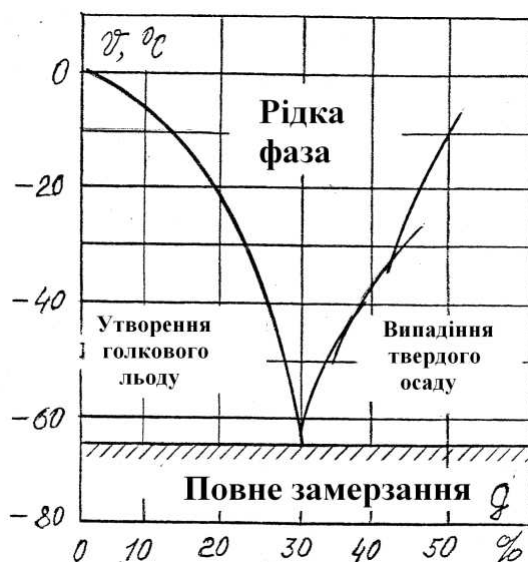


Рис. 2 – Діаграма агрегатного стану водного розчину їдкого калі від температури

Діаграма складається з двох гілок, що перетинаються в точці з координатами $d \approx 1,3$ і $V = -65^{\circ}C$, при цьому електроліт при температурі й

густині, що містяться між гілками кривих, буде знаходитися у рідкій фазі без виділення осаду KOH . Якщо температура і густина електроліту буде знаходитися з лівої сторони від фази рідкого стану, то з розчину почне виділятися у вигляді тонких голок льоду мерзла вода. Вимерзання води буде доти, доки розчин, що залишився, не набуде такої густини, що за даної температури буде визначатися точкою перетину лінії цієї температури з лівою гілкою діаграми. Чим нижче температура і густина, тим більша кількість води вимерзне з розчину. І навпаки, якщо при даній температурі густина електроліту буде вища, ніж це необхідно для його рідкого стану, то частина їдкого калі випаде на дно у вигляді білого осаду і розчин стане менш концентрованим, його густина відповідатиме абсцисі точки перетину лінії температури з правою гілкою діаграми. Таким чином, при зміні температури відбувається саморегулювання густини електроліту: збільшення її – внаслідок вимерзання води та зниження – внаслідок випадання осаду частини їдкого калі.

Провідність розчину їдкого калі залежить як від концентрації розчину, так і від його температури (рис.3).

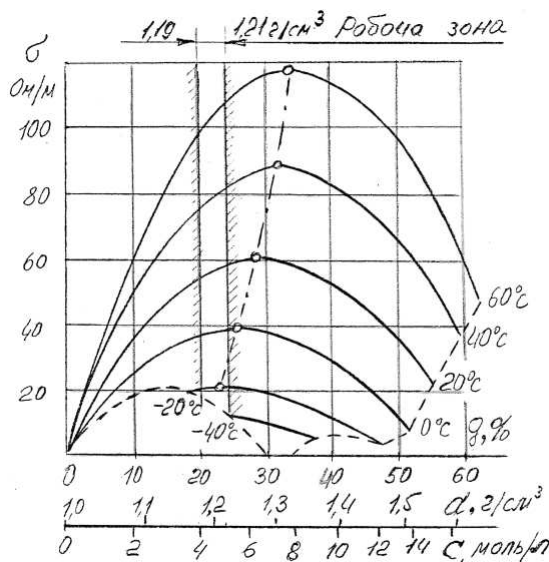


Рис. 3 – Залежність питомої електричної провідності σ розчину їдкого калі від концентрації $g\%$ і C моль/л, густини d г/см³ і температури V °C

У водних розчинах їдкого калі присутні рухомі гідратовані іони обох полярностей, на які дисоціює розчинене з'єднання KOH . Зі збільшенням

концентрації розчину змінюється і його провідність, при цьому вона спочатку збільшується, а згодом, досягнувши максимуму, знижується. Перше явище пов'язане зі збільшенням носіїв зарядів – іонів, а друге є наслідком наявності міжіонних взаємодій, збільшення в'язкості, зниження ступеня дисоціації електроліту та інші причини. Збільшення провідності зі збільшенням температури електроліту пов'язане з підвищенням кінетичної рухомості молекул і іонів електроліту, а також зі зниженням в'язкості й поліпшенням розчинності їдкої калі.

Концентрація лужного електроліту вибирається не тільки за максимальною провідністю, але і з урахуванням інших процесів, що відбуваються в електродах акумулятора. Так, збільшення густини електроліту призводить до порівняно швидкого «старіння» окисно-нікелевого електроду через збільшення зерен активної маси з підвищенням частоти циклів заряд – розряд і до впорядкування кристалічної решітки гідрату закису нікелю. Все це призводить до скорочення терміну служби акумулятора.

Активуючі добавки гідрату літію. Додавання гідрату окису літію $LiOH$ до електроліту для нікель-кадмієвого і нікель-залізного акумуляторів дозволяє збільшити термін служби окисно-нікелевого електроду за рахунок зниження швидкості збільшення зерен гідрату закису нікелю. Механізм дії додатку гідрату літію на окисно-нікелевий електрод такий: окисли нікелю мають дуже велику сорбційну здатність відносно іонів літію. Сорбція на поверхні зерен гідрату закису нікелю іонів літію і можливість їх проникнення до кристалічної решітки через наближення іонних радіусів нікелю і літію заважає стабілізації кристалічної решітки гідрату закису нікелю та утворенню правильних крупних кристалів. Завдяки цьому підтримується висока дисперсність активної маси позитивного електроду при великій кількості циклів заряд – розряд. Окрім цього проникнення в решітку гідрату закису нікелю іонів Li^+ збільшує глибину заряду, що призводить до деякого збільшення ємності акумулятора.

Шкідливі домішки. В електроліті можуть міститися шкідливі домішки, що впливають на працездатність акумулятора, тому до електролітів висувають

строгі вимоги щодо домішок. Найшкідливішими домішками є з'єднання калію з найсильнішими кислотами – сірчаною H_2SO_4 , соляною HCl і азотною HNO_3 , так звані сульфати, хлориди і нітрати, тобто сірчаноокислий (K_2SO_4), хлористий (KCl) і азотноокислий (KNO_3) калій. Шкідлива дія цих з'єднань зумовлена їх дисоціацією на іони, при цьому їх негативними іонами є радикали кислот SO_4^{2-} , NO_3^- і Cl^- . При заряді акумуляторів до позитивних пластин разом з іонами гідроокисла OH^- будуть переміщуватися і іони радикалів кислот. Тому окислення активної маси позитивних пластин відбуватиметься в меншій мірі і ємність акумулятора знизиться. Однак головною шкодою сульфатів, хлоридів і нітратів є не безпосереднє зниження ємності, а їх корозійна дія на активні маси пластин і оболонки ламелей. Дійсно, іони Cl^- , NO_3^- і SO_4^{2-} , з'єднавшись з нейтральними атомами або групами атомів біля позитивних пластин при заряді і біля негативних пластин при розряді, будуть з'єднуватися з активними масами пластин і з залізом оболонок ламелей, перетворюючи їх у сірчаноокислі, хлористі й азотноокислі солі нікелю, кадмію і заліза. Оскільки ці з'єднання також можуть розчинятися, то, як наслідок, іони Cl^- , NO_3^- і SO_4^{2-} весь час залишатимуться в електроліті і продовжуватимуть свою руйнівну дію. Тому з плином часу відбувається все більша втрата ємності й роз'єднання судів і ламелей.

Наступними шкідливими домішками є важкі метали. Їх вплив відчувається на збільшенні саморозряду негативних пластин. Іони металів, що абсорбуються при заряді на негативних пластинах і є більш електропозитивними, ніж залізо і кадмій, утворюють з ними місцеві короткозамкнені пари, внаслідок чого відбувається їх окис, тобто саморозряд негативного електроду акумулятора. Найчастіше зустрічаються домішки міді й олова, що вводяться до акумулятора разом з дистильованою водою. Як наслідок, до матеріалів для зберігання дистильованої води висуваються жорсткі умови.

Органічні домішки в електроліті викликають виділення з акумуляторів піни при заряді.

Головним джерелом проникнення в електроліт шкідливих домішок (хлор, аміак, метали, органічні речовини, розчинена вуглекислота і т.д.), є вода, що додається до акумулятора в міру її википання.

У процесі експлуатації в електроліті накопичується карбонат калію K_2CO_3 – поташ. Присутність поташу шкідлива для робочих характеристик акумулятора, вона викликає підвищення їх внутрішнього опору. У літературних джерелах немає єдиних норм максимально допустимого вмісту поташу в електроліті. Вказують верхню межу від 30 до 90 г/л. Відомо, що при вмісті поташу 10 г/л ємність акумулятора знижується приблизно на 25%, окрім цього спостерігається підвищення температури замерзання електроліту. Руйнівної дії на пластини і сосуди поташ не має.

ПРОЦЕСИ В НІКЕЛЬ-КАДМІЄВОМУ АКУМУЛЯТОРІ

Для завершення розглянемо узагальнену картину процесів, що протікають в нікель-кадмієвому акумуляторі, як сукупність всіх процесів, що відбуваються на поверхні електродів, всередині самих електродів і в електроліті. Подібна картина спостерігається і в нікель-залізному акумуляторі.

У результаті дисоціації їдкого калі KOH у водному розчині виникають позитивні іони K^+ . Тому електроліт необхідно розглядати як провідник електричного струму з іонною провідністю, де іони є носіями електричних зарядів у міжелектродному просторі акумулятора.

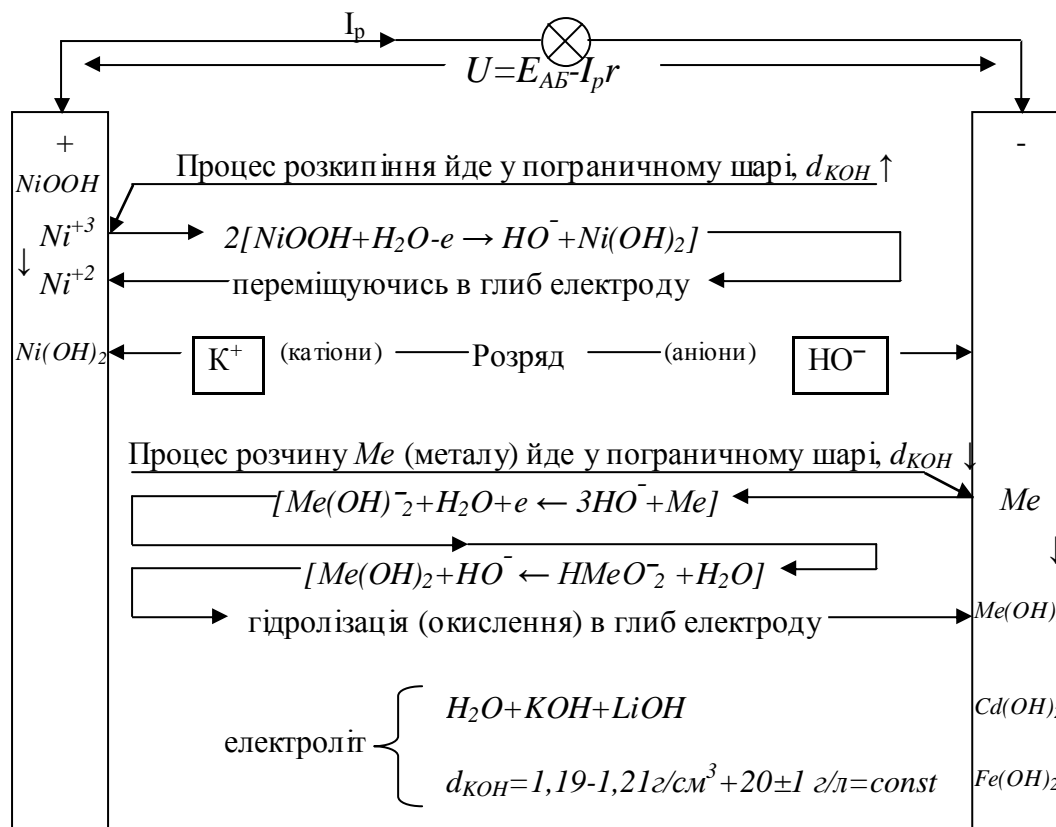


Рис. 4 – Електрохімічні процеси в нікель-кадмієвому акумуляторі в режимі розряду

При розряді (рис. 4) йде процес розкислення окисно-нікелевого електроду, тобто перетворення гідрату окису нікелю $NiOOH$ в гідрат закису нікелю $Ni(OH)_2$. Процес розкислення протікає у граничній зоні на поверхні електроду з наступним просуненням вглиб електроду. В результаті реакції густина електроліту в граничному шарі збільшується. На позитивному електроді відновлюється калій K , який одразу вступає в реакцію з водою, перетворюючись в їдкий калі KOH , а згодом дисоціює на іони K^+ і HO^- . Утворений іон водню H^+ вступає в реакцію з гідратом окису нікелю $NiOOH$, перетворюючи його в гідрат закису нікелю $Ni(OH)_2$. Іони гідроксильної групи HO^- при торканні до металу Me негативного електроду віддають йому свої негативні заряди, що у вигляді електронів у зовнішньому ланцюгу йдуть до позитивних пластин, де нейтралізуються позитивними зарядами іонів калію K^+ . У результаті взаємодії гідроксильних груп HO^- з металом Me негативного електроду на його поверхні утворюються аніони кадмію $HCdO_2^-$ і заліза

$HFeO_2^-$, які згодом гідролізуються (окислюються) до гідратів закису кадмію $Cd(OH)_2$ і заліза $Fe(OH)_2$.

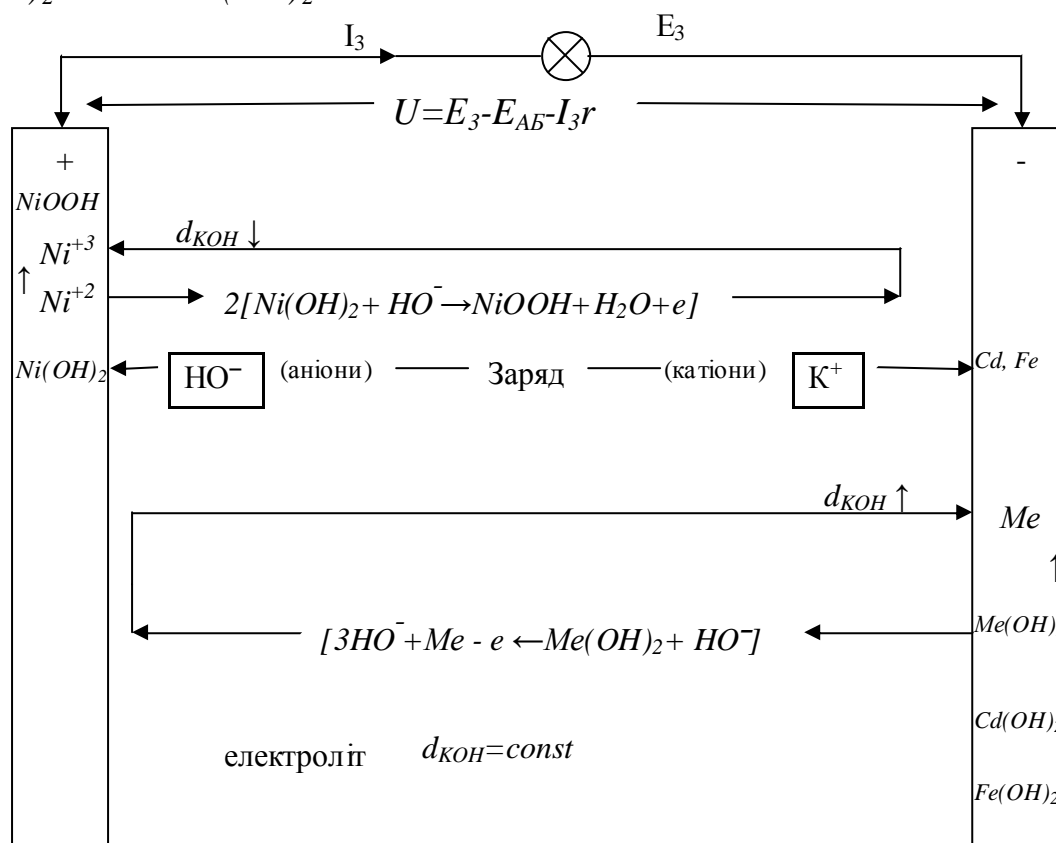


Рис. 5 – Електрохімічні процеси в нікель-кадмієвому акумуляторі в режимі заряду

При заряді (рис.5) під дією напруги зовнішнього джерела через акумулятор протікає струм. Але в даному разі аніони гідроксильної групи HO^- рухаються до позитивного окисно-нікелевого електроду, а катіони калію K^+ - до негативного кадмієвого (залізного) електроду. В результаті цього електрохімічні процеси, що виникають на поверхні електродів просуваються вглиб, що призводить до окислення окисно-нікелевого електроду ($Ni(OH)_2 \rightarrow NiOOH$, тобто до $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$) і відновлення (розкислення) негативного кадмієвого або залізного електроду ($Cd(OH)_2 \rightarrow Cd$ і $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe$). При протіканні процесів на поверхні електродів густина електроліту в граничному шарі негативного електроду збільшується, а в граничному шарі позитивного електроду - зменшується, причому у міжелектродному об'ємі залишається незмінною.

Таким чином, при роботі акумулятора відбувається окислення і розкислення активних мас його електродів: під час заряду електрична енергія перетворюється в хімічну, при розряді відбувається перетворення хімічної в електричну. Електроліт бере активну участь в іонно-обмінному процесі, виконуючи роль переносу кисню з одних пластин на інші. У процесі окислення і розкислення активних мас пластин відбувається також зміна їх об'єму. Під час розряду активна маса негативних пластин значно збільшується в об'ємі, а під час заряду в такій же мірі зменшується. Позитивні пластини при нормальних умовах роботи змінюються в об'ємі незначно. Компенсація цього явища досягається виконанням ламельної конструкції електродів.

Періодична зміна об'ємів активних мас електродів призводить до осипання цих мас, що накопичуються на дні акумуляторної банки.

КОНСТРУКЦІЯ НІКЕЛЬ-КАДМІЄВИХ І НІКЕЛЬ-ЗАЛІЗНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

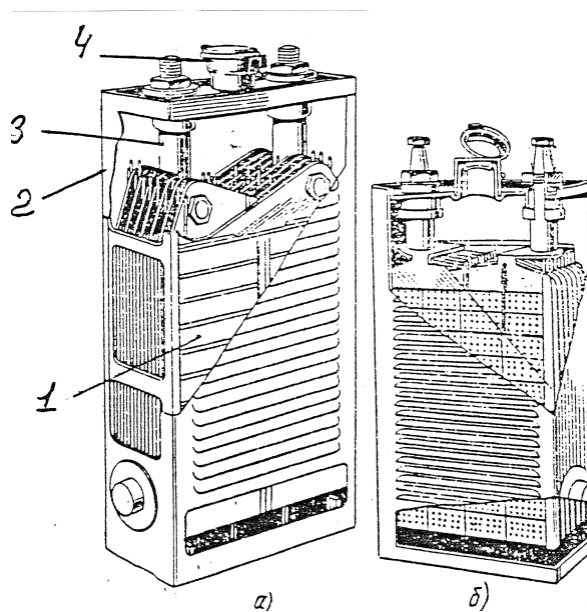


Рис.6 – Конструкція лужного акумулятора

Корпуси 2 лужних акумуляторів виготовляють з нікельованого заліза за допомогою зварювання і електрично з'єднують з блоком пластин, причому в нікель-кадмієвих акумуляторів з позитивним блоком пластин, а в залізно-кадмієвих – з негативним (рис.6).

Активну масу електродів 1 вміщують в тонкі сталеві перфоровані ламелі, які пресуються у сталеву раму. Діаметр отворів перфорації (коефіцієнт відкриття ламелей) обирають таким чином, щоб крізь них не висипалася активна маса, але був надійний контакт з нею електроліту, а також вільний вихід газів, що утворюються при заряді. Струмівідводи окремих пластин приварюють точковим зварюванням до містка, що складає одне ціле з борнами-струмівідводами, в деяких випадках зв'язок пластин з борнами виконують за допомогою болтового з'єднання. Між електродами містяться сепаратори у вигляді гофрованих пластмасових решіток, у нікель-кадмієвих акумуляторів – негативні, а у залізно-кадмієвих акумуляторів – позитивні, пластини ізолювані від корпусу. Складання виконують з боку дна, яке згодом заварюють. Між дном і нижніми торцевими поверхнями електродів залишається простір для накопичення активної маси, що вимивається з електродів. Зверху в кришці є отвір 4 для заливки і струмівідводи 3. Між електродами і кришкою утворюється порожнина для надлишкового електроліту, чим вона більше, тим простіше при експлуатації акумулятор (тим рідше треба доливати води). Отвір для заливки має пробку (рис.7), яка, як правило, має клапани для спуску надлишкового тиску.

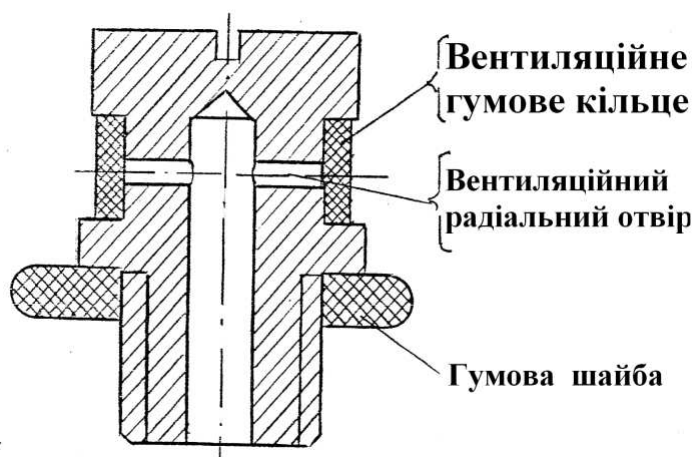


Рис. 7 – Пробка для закриття отвору в кришці акумулятора

Окремі акумулятори складаються в батареї, причому корпуси акумуляторів ізолювані один від одного.

ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКУМУЛЯТОРІВ

Акумулятор, як будь-яке джерело електричної енергії, характеризується ЕРС E (роботою хімічних сил з руйнування електричних зарядів) і внутрішнім опором r . При включенні навантаження R в ланцюгу протікає розрядний струм I_p , який викликає падіння напруги (робота електричних сил) на навантаженні U і на внутрішньому опорі акумулятора:

$$E = I_p R + I_p r = U + U_r \text{ [В]}.$$

Кількість електричної енергії, що є в запасі акумулятора, оцінюють розрядною ємністю

$$Q_p(t) = I_p t_p \text{ [А·г]},$$

що відповідає кількості електрики в ампер-годинах, яку ХДС (хімічне джерело струму) може віддати при розряді від початкової до кінцевої напруги при визначеному режимі розряду (ГОСТ 15596-82).

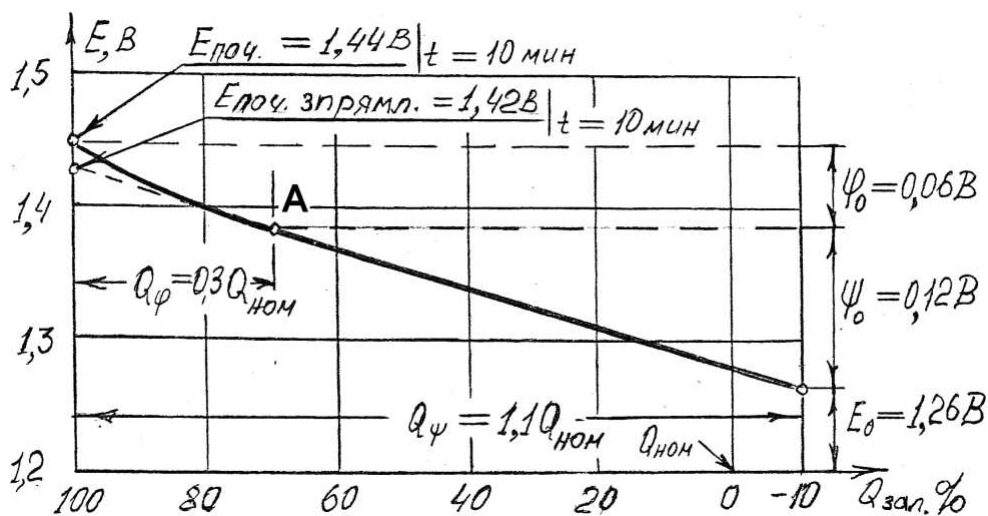


Рис. 8 – Залежність ЕРС нікель-кадмієвих акумуляторів від залишкової ємності

1. Експериментальним шляхом отримана залежність ЕРС від залишкової ємності (рис.8), аналітичний вираз якої має вигляд

$$E(Q_{\text{зал}}) = E_o + \psi_o / Q_\psi (Q_\psi - Q_p) + \varphi_o \exp(-3 Q_p / Q_\psi)$$

або, коли врахувати, що залишкова ємність

$$Q_{\text{зал}} = Q_{\text{ном}} - Q_p, \quad Q_{\text{зал}} \% = 100(1 - Q_p / Q_{\text{ном}}),$$

де розрядна ємність при $I_p = \text{const}$ $Q_p = I_p t_p$, а при $i_p = \text{var}$ $Q_p = \int_0^{t_p} i_p dt$

$$E(Q_{\text{зал}}) = E_o - [(\psi_o / Q_\psi) Q_\psi - (1 - 0,01 Q_{\text{зал}} \%) Q_{\text{ном}}] + \\ + \varphi_o \exp[-(3(1 - 0,01 Q_{\text{зал}} \%) Q_{\text{ном}}) / Q_\varphi].$$

Згідно з графіком $E = f(Q_{\text{зал}})$ (рис.8):

$E_o = 1,26$ - середнє значення ЕРС розрядженого акумулятора при температурі 20°C , яка коливається в межах $1,20 \div 1,28$ В;

$\varphi_o = E_{\text{поч}} - E_{\text{зпрям}}$ - різниця між ЕРС ненавантаженого акумулятора (точка С) і ЕРС, що відповідає точці В, де перетинається продовження прямолінійної ділянки $E = f(Q_{\text{зал}})$ з віссю ординат;

$\psi_o = E_{\text{поч.зпрям}} - E_o$ - різниця ЕРС, що відповідає точці В, в якій лінія продовження прямолінійної ділянки $E = f(Q_{\text{зал}})$ перетинається з віссю ординат і ЕРС розрядженого акумулятора;

Q_φ і Q_ψ - розрядні ємності акумулятора відповідно в точці А спрямлення початкової прямолінійної ділянки розрядної характеристики з наступною прямолінійною ділянкою при 100-годинному розрядному режимі, що, як правило приймаються рівними $1,1 Q_{\text{ном}}$.

ЕРС акумулятора, строго кажучи, не є сталою величиною і залежить від ряду факторів:

1) ЕРС розрядженого акумулятора E_o коливається в межах $1,20 \div 1,28$ В (6,35 %) залежно від умов розряду та інших факторів;

2) зі збільшенням часу після заряду акумулятора початкова ЕРС $E_{\text{поч}}$ знижується до встановленого значення $E_{\text{вст}} = 1,36 \div 1,38$ В (розкид 1,5%), що встановлюється після 120 годин з моменту закінчення заряду. Це пояснюється дифузією кисню з поверхні позитивного електроду в його глибину (рис.9).

3) в температурному інтервалі від 20°C до -50°C ЕРС акумулятора залишається практично постійною і її коливання знаходяться в межах точності вимірювання (близько 2%). Тільки при температурах, що близькі до точки замерзання електроліту, ЕРС починає різко падати;

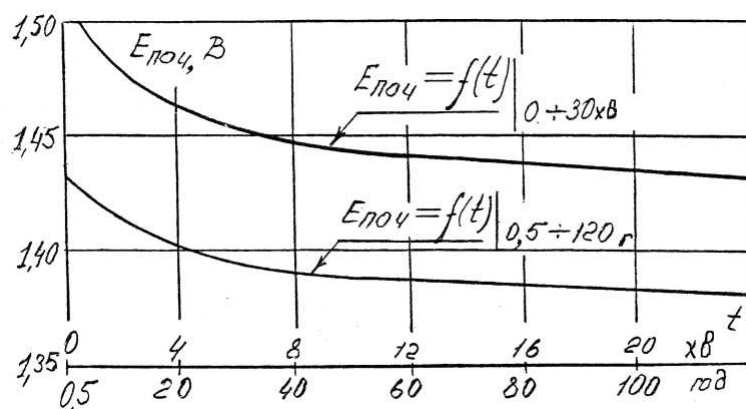


Рис.9 – Зниження ЕРС нікель-кадмієвого акумулятора залежно від часу, що пройшов з моменту закінчення заряду при температурі 20°C

4) густина електроліту незначно впливає на величину ЕРС при номінальній температурі, тому що в процесі роботи акумулятора густина електроліту в робочому об'ємі залишається незмінною і знаходиться у вузьких межах 1,19÷1,21 г/см³.

2. Експериментальним шляхом встановлено, що падіння напруги на повному внутрішньому опорі акумулятора являє собою сімейство кривих (рис.10), що залежить від кратності розрядного струму.

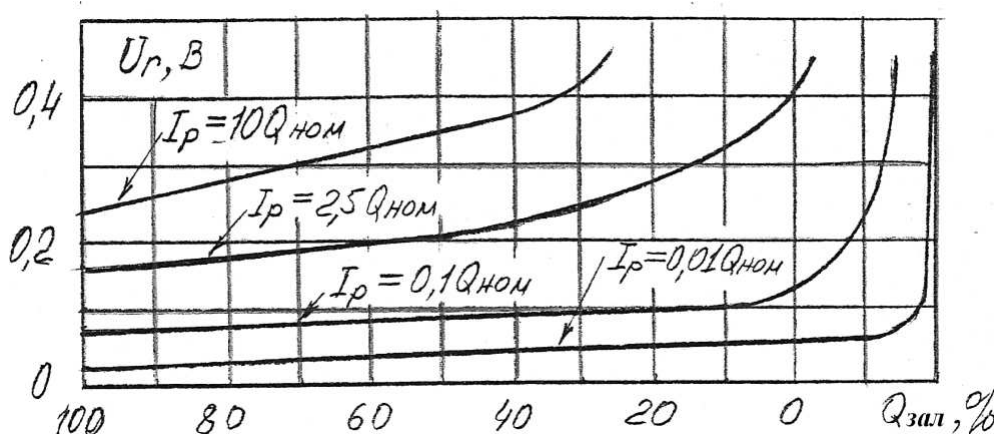


Рис.10 – Сімейство кривих внутрішнього падіння напруги в нікель-кадмієвому акумуляторі при різних струмах розряду при температурі 20°C

Шляхом апроксимації цих кривих винайдена емпірична формула для визначення величини падіння напруги на повному внутрішньому опорі акумулятора при допущенні, що $U_{ro} = \text{const}$

$$U_r = I_p r = U_{ro} \{1 + \beta [1 - \exp(-\alpha I_c / (Q_\phi - Q_p))]\},$$

де U_{ro} – падіння напруги на повному внутрішньому опорі зарядженого акумулятора при кратності розрядного струму $I_c = 0,01$, тобто при струмі, що дорівнює $0,01 Q_{ном}$ (незмінний струм 100-годинного розряду), В;

α і β – безрозмірні коефіцієнти;

I_c – коефіцієнт кратності, що показує, яку частину від номінальної ємності акумулятора складає величина розрядного струму, А·г.

Очевидно, що падіння внутрішньої напруги акумулятора залежить як від величини розрядного струму, так і від величини повного внутрішнього опору, яка в свою чергу, є функцією номінальної ємності акумулятора і струму розряду.

3. Повний внутрішній опір акумулятора – опір постійному струму, що протікає крізь акумулятор:

$$\begin{aligned} r = r_\Omega + (E_n / I_p) = r_\Omega + r_n = r_k \{1 + \beta [1 - \exp(-\alpha R)]\} = \\ = (U_{ro} / I_p) \{1 + \beta [1 - \exp(-\alpha I_c / (Q_\phi - Q_p))]\} \Big|_{U_{ro} = const} \end{aligned}$$

де r_Ω – омичний опір, що складається з опору електродів, електроліту, перехідного опору між ними і опору сепараторів, Ом. Він в основному залежить від ємності акумулятора $r_\Omega = (0,35-0,40) \cdot$, тобто від площі активної маси електродів, ступеня розрідженості акумулятора $Q_{зал}$ (рис.10), густини і температури електроліту (рис.3). З графіку $r = f(Q_{ном})$ (рис.11) видно, що внутрішній опір при розряді акумулятора спочатку поволі збільшується до 20% залишкової ємності, а потім швидкість зростання збільшується і під кінець розряду наближається до значної величини. Оскільки провідність електроліту σ збільшується з підвищенням температури, то внутрішній опір падатиме. Вплив густини електроліту менш значний, тому що вона знаходиться в межах вузького діапазону $d = 1,19 \div 1,21$ г/см³;

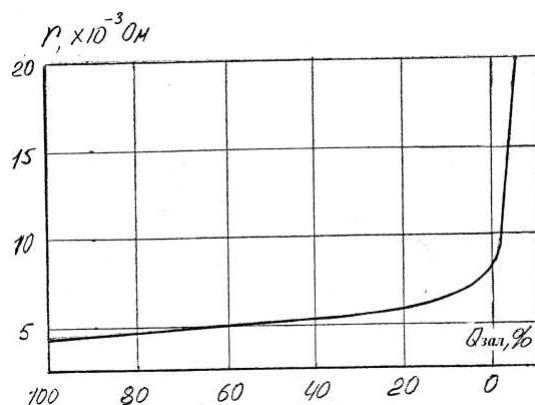


Рис. 11 – Залежність повного внутрішнього опору нікель-кадмієвого акумулятора від залишкової ємності

E_n – ЕРС поляризації – величина зміни ЕРС електродів під впливом сталого струму, що проходить крізь них. В акумуляторах розрізняють:

- концентраційну поляризацію, що викликана зміною концентрації електроліту поблизу поверхні електроду, яка призводить до зміни електродного потенціалу;
- кристалізаційну поляризацію, що викликана процесом електрокристалізації активних мас електродів, який протікає у два етапи: утворення зародків кристалів (найбільша енергія) і ріст кристалів;
- активізаційна поляризація, що пов'язана з порушенням рівноваги між хімічними й електричним силами, які діють на вільні заряди в поверхневому шарі. Для головної електродної реакції вона небажана, тому що пов'язана з електричними втратами, але вона призводить до зниження корозії електродів. У зв'язку з тим, що енергія йде на прискорення реакції, тут сильно виявляється дія температури;
- пасивація електродів – поступове або різке збільшення ступені зменшення швидкості реакції (струму), хоча запаси активного реагенту ще далеко не вичерпані. Це пов'язане зі збільшенням поляризації електроду і може призвести до переходу в іншу фазу (при розряді), коли на електроді починається виділення кисню замість анодного розчинення

металу. Пасивація є однією з головних причин зниження розрядної ємності при низьких температурах;

r_n – опір поляризації електроду, на який автоматично розповсюджується все вищесказане про ЕРС поляризації;

r_k – повний внутрішній опір при короткому замиканні акумулятора;

R – опір навантаження.

Очевидно, що повний внутрішній опір акумулятора не є сталою величиною, а залежить від багатьох факторів і в першу чергу від величини розрядного струму I_p і розрядної ємності $Q_p = I_p t_p$ ($Q_p = \int_0^{t_p} i_p dt$), а, по-друге – від поляризаційних процесів.

4. Напруга на навантаженні (акумуляторі) згідно із законом Ома для повного ланцюгу

$$U(Q_{\text{зал}}) = E - I_p r = E + \psi_0 / Q_\psi (Q_\psi - Q_p) - \varphi_0 \exp(-3Q_p / Q_\varphi) - U_{ro} \{1 + \beta [1 - \exp(\alpha I_c / (Q_\psi - Q_p))] \},$$

де U_{ro} – падіння напруги на повному внутрішньому опорі зарядженого акумулятора при розрядному струмі, що дорівнює $0,01 \cdot Q_{\text{ном}}$, В;

I_c – кратність розрядного струму – частина номінальної ємності акумулятора, що складає величину розрядного струму, тобто $I_c = Q_{\text{ном}} / I_p$, А·г.

Розряд акумулятора може проводитися як сталим струмом $I_p = \text{const}$, так і на постійний опір навантаження $R = \text{const}$.

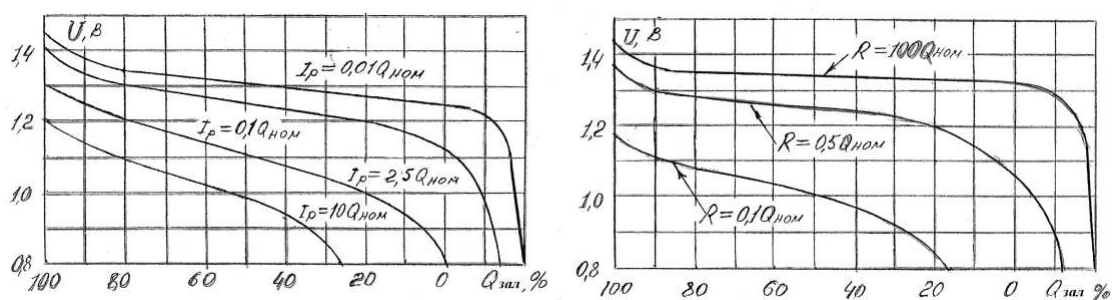


Рис. 12 – Сімейство розрядних кривих нікель-кадмієвого акумулятора при розряді сталим розрядним струмом і на сталий опір навантаження при температурі 20°C

Оскільки розряд акумулятора проводиться струмами різної кратності I_c , то в результаті маємо сімейство розрядних кривих (рис.12), що характеризується виразами:

- при розряді сталим струмом $I_p = const$

$$U \Big|_{I_p=const} = E_o + \psi_o / Q_\psi (Q_\psi - I_p t_p) + \varphi_o \exp(-3 I_p t_p / Q_\varphi) - U_{ro} \{ 1 + \beta [1 - \exp(-\alpha I_c / (Q_\psi - I_p t_p))] \};$$

- при розряді на сталий опір навантаження $R = const$

$$U \Big|_{R=const} = E_o + \psi_o + \varphi_o \exp(1 - 3 \int_0^{t_p} i_p dt / Q_\varphi) - U_{ro} \{ 1 + \beta [1 - \exp(-\alpha U_c / (R Q_\psi - R \int_0^{t_p} i_p dt))] \};$$

де $U_c = I_c R$ – розрахункова напруга.

Експериментальні розрядні криві (рис.12) достатньо добре характеризуються вищенаведеними формулами (похибка не перевищує 5%).

З аналізу сімейства розрядних кривих видно, що чим більше кратність розрядного струму, тим меншу ємність віддає акумулятор.

5. Оскільки акумулятор може працювати в наступних режимах розряду:

- при сталому струмі розряду $I_p = const$ (по мірі розрядження акумулятора знижується напруга на навантаженні);
- при сталому опорі навантаження $R = const$ (по мірі розрядження акумулятора знижується напруга і струм);
- при сталій потужності $P = const$ (по мірі розрядження знижується напруга акумулятора, а струм споживача росте);
- при змінному навантаженні, що змінюється по заданому графіку або хаотично (по мірі розрядження також знижується напруга), то для кожного режиму роботи умовно встановлюють визначений номінальний режим із заданими значеннями початкової $U_{поч}$ і кінцевої $U_{кін}$ напруг. Характерне умовне значення напруги в цьому «номінальному» режимі розряду (як правило, наближене значення середньої напруги) називають номінальною напругою

$$U_{ном} = U_{p.c.p} = I/t_p \int_0^{t_p} U_p dt \cong \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{j=n} U_{p.j}$$

де n – число змін напруги через однакові інтервали часу.

Початкова напруга акумулятора залежить від часу, що пройшов від моменту закінчення його заряду.

Кінцева напруга розряду $U_{p.кін}$ – значення напруги, нижче якої акумулятор вважається розрядженим (ГОСТ 15596-82), визначається конкретними умовами роботи акумулятора і залежить від режиму розряду і температури навколишнього середовища. Кінцеве значення напруги для заданого режиму можливо визначити за емпіричними формулами, якщо розряд продовжується в часі t_p при сталому струмі розряду або при сталому опорі навантаження:

$$U_{кін} \Big|_{I_p=const} = E_o - U_{ro} \{ 1 + \beta [1 - \exp(-\alpha I_c / (Q_\psi - I_p t_p))] \};$$

$$U_{кін} \Big|_{R=const} = E_o - \psi_0 - U_{ro} \{ 1 + \beta [1 - \exp(-\alpha U_c / (R Q_\psi - R \int_0^{t_p} i_p dt))] \}.$$

Числове значення цих напруг для нікель-кадмієвого акумулятора лежить в межах $U_{поч}=1,5 \div 1,7$ В, $U_{p.c.p}=1,20 \div 1,24$ В, $U_{кін}=1,0 \div 1,1$ В.

6. В акумуляторах розрізняють декілька видів ємності:

Розрядна ємність Q_p , що підходить під визначення ГОСТ 15596-82 для хімічних джерел струму і характеризується формулами

$$Q_p = \begin{cases} I_p t_p & \text{при } i_p = I_p = const, \\ \int_0^{t_p} i_p dt & \text{при } i_p = var, \\ U_{p.c.p} t_p / R & \text{при } R = const. \end{cases}$$

Крім того, можна користуватися формулами, що пов'язані з розрядними кривими

$$Q_p \Big|_{I_p=const} = I_p t_p = Q_\psi - [\alpha I_c / (\ln \beta U_{ro} - \ln (\beta U_{ro} + U_{кін} - E_o))],$$

$$Q_p \Big|_{R=const} = \int_0^{t_p} i_p dt = Q_\psi - [\alpha U_c / [R(\ln \beta U_{ro} - \ln(\beta U_{ro} - E_o - \psi_o))]],$$

Залишкова ємність $Q_{зал}$ ще невикористана ємність, що залишилась в акумуляторі, викликає найбільший інтерес при експлуатації акумуляторів, особливо для тягових і буферних. Ця ємність може бути визначена без виконання розряду шляхом вимірювання ЕРС і напруги акумулятора при визначеному розрядному струмі I_p або опорі навантаження R :

$$Q_{зал} \Big|_{I_p=const} = Q_\psi - Q_{Ip} = [\alpha I_c / (\ln \beta U_{ro} - \ln(\beta U_{ro} + U - E))],$$

$$Q_{зал} \Big|_{R=const} = Q_\psi - Q_R = [\alpha U_c / (R(\ln \beta U_{ro} - \ln(\beta U_{ro} + U - E)))],$$

Використовуючи ці вирази можливо створити прилади для експрес контролю залишкової ємності акумуляторних батарей.

Номінальна ємність – ємність, на яку розраховане джерело струму, вказується виробником (ГОСТ 15596-82), тобто яку повинен віддати тільки-но виготовлений, повністю заряджений акумулятор в номінальному режимі розряду.

Гарантована ємність – ємність, яку повинен віддавати повністю заряджений акумулятор при його розряді у встановленому режимі (ГОСТ 15596-82).

Експлуатаційна ємність – ємність, яку може віддавати акумулятор в конкретних умовах експлуатації, тому що в реальних умовах експлуатації акумулятор може розряджатися різними струмами і до різної кінцевої напруги, і, як наслідок, він буде віддавати різну ємність.

Питома ємність – величина, що дорівнює відношенню ємності акумулятора до його об'єму або маси (ГОСТ 15596-82) і характеризується формулами

$$Q_m = Q_p / m \quad \text{або} \quad Q_v = Q_p / V$$

де m і V – повні маса та об'єм акумулятора, відповідно, в кг та л.

Приведена ємність – оскільки ємність акумулятора залежить від температури, то для оцінки стану акумулятора її приводять до нормальної температури 20°C:

$$Q_{20^{\circ}\text{C}} = Q_{V_x} / (1 + \alpha_T (V_x - 20^{\circ}\text{C})),$$

де Q_{V_x} – ємність, визначена при температурі V_x ;

α_T – температурний коефіцієнт ємності.

Зарядна ємність – кількість електрики, що поглинена акумулятором при його заряді (ГОСТ 15596-82), коли відбувається заряд:

$$Q_3 = I_3 t \quad \text{при} \quad i_3 = I_3 = \text{const}$$

або

$$Q_3 = \int_0^{t_3} i_3 dt \quad \text{при} \quad i_3 = \text{var}.$$

7. Номінальний зарядний струм $I_{3\text{ном}}$, як і номінальний розрядний струм $I_{p\text{ном}}$, встановлюються виробником для кожного конкретного типу акумуляторних батарей.

8. Енергія заряду W_3 , що поглинена при заряді акумулятора, а також енергія розряду W_p , яку він віддає у зовнішній ланцюг при визначених умовах розряду, характеризується наступними формулами:

$$\begin{cases} W_3 = \int_0^{t_3} U_3 i_3 dt & \text{і} & W_p = \int_0^{t_p} U_p i_p dt & \text{при } i = \text{var}, \\ W_3 = U_{3cp} I_3 t_3 & \text{і} & W_p = U_{p.cp} I_p t_p & \text{при } I = \text{const}. \end{cases}$$

9. Акумулятори прийнято також оцінювати за коефіцієнтами віддачі за ємністю η_Q , енергією η_W , напругою η_U :

$$\begin{cases} \eta_Q = \int_0^{t_p} i_p dt / \int_0^{t_3} i_3 dt & \text{і} & \eta_W = \int_0^{t_p} U_p i_p dt / \int_0^{t_3} U_3 i_3 dt & \text{при } i = \text{var}, \\ \eta_Q = (I_p t_p) / (I_3 t_3) & \text{і} & \eta_W = (U_{p.cp} I_p t_p) / (U_{3cp} I_3 t_3) & \text{при } I = \text{const}. \end{cases}$$

$$\eta_U = \frac{\int_0^{t_p} U_p dt}{\int_0^{t_3} U_3 dt}.$$

10. Потужність P_p – кількість енергії, що віддається акумулятором в одиницю часу, яка визначається

$$P_p = I_p E = I_p (I_p R + I_p r) = I_p^2 R + I_p^2 r,$$

де перший доданок є потужністю, що розвивається акумулятором у зовнішньому ланцюгу, а другий – втратою потужності всередині самого акумулятора.

Тобто корисна потужність

$$P_2 = I_p E - I_p^2 r,$$

максимальне значення якої досягається при

$$E - 2Er/(R+r) = 0 \quad \text{тобто при} \quad R = r.$$

Звідси видно, що для отримання у зовнішньому ланцюгу максимальної потужності (стартерний режим роботи акумулятора) необхідно, щоб опір навантаження дорівнював внутрішньому опору акумулятора. Максимальне значення струму досягається при короткому замиканні, тобто коли $R = 0$.

11. Саморозряд – безглузда втрата ємності акумулятора при розімкненому зовнішньому ланцюгу і, як правило, зображується у відсотках

$$S\% = 100[(Q_1 - Q_2)/Q_1 t],$$

де Q_1 і Q_2 – ємності акумулятора до і після зберігання;

t – тривалість зберігання, діб.

12. Ресурс акумуляторів оцінюється числом зарядно-розрядних циклів, протягом яких ємність акумуляторів знижується не більше, ніж на 25% від номінального значення.

13. Термін служби – час роботи акумуляторної батареї, як правило, складає 8-10 років, але в деяких випадках досягає 25 років і більше.

РЕЖИМИ РОБОТИ АКУМУЛЯТОНИХ БАТАРЕЙ

1. Режим періодичного заряду-розряду батарей полягає у періодичному чергуванні режимів заряду й розряду. Він характерний для тягових батарей, які працюють із глибинним розрядом. Тут потрібен ретельний контроль роботи батареї, особливо в кінці розряду, коли можливе переполюсовання окремих акумуляторів. Переполюсовання акумуляторів не повинно бути, тому що воно призводить до значного зниження ресурсу й терміну служби або до повного виходу акумулятора з ладу. Тому при експлуатації акумуляторів у даному режимі великого значення набувають методи й пристрої визначення ступеня їхнього зарядження. У режимі періодичного розряду-заряду акумулятори мають найменший термін служби, який обумовлюється в документації і визначається кількістю розрядно-зарядних циклів. Одним з головних переваг цього режиму є найбільш сприятливі умови для контрольованого розряду.

Окрім звичайних розрядно-зарядних циклів застосовують деякі спеціальні:

- формовочні цикли – після виготовлення пластин або після заливки акумулятора електролітом для приведення пластин до робочого стану. Ці цикли виключаються для сухозаряджених акумуляторів;
- контрольно-тренувальні цикли – коли акумулятори експлуатуються нерегулярно або постійно розряджаються не на повну глибину. Ці цикли містять повний розряд і наступний повний заряд номінальним струмом.

2. Буферний режим роботи акумуляторної батареї – головний режим роботи на рухомому складі міського електричного транспорту. Тут акумуляторна батарея працює паралельно з головним джерелом сталого струму: генератором або перетворювачем. При збільшенні навантаження (піковий режим) або при відключенні головного джерела споживачі електроенергії живляться від акумуляторної батареї. Буферна акумуляторна батарея повинна відповідати не тільки вимогам, що висуваються до звичайних акумуляторних батарей, але й мати ряд додаткових якостей:

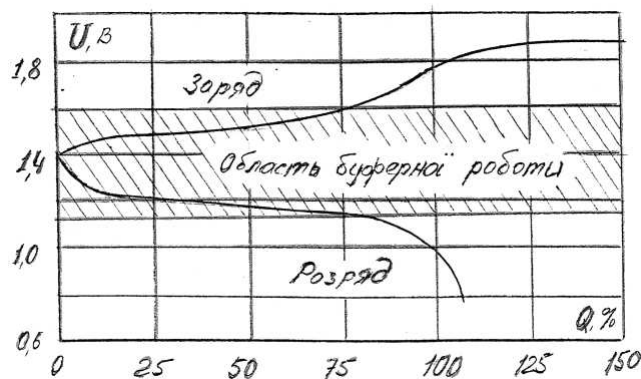


Рис. 13 – Робота акумулятора в буферному режимі

- мінімальний перепад між зарядною і розрядною напругою (рис.13);
- висока швидкість заряду при сталій напрузі підзарядного джерела струму при виконанні вищевказаної вимоги;
- достатньо високий рівень електроліту, що виключає часте доливання води.

При роботі акумулятора в буферному режимі повинен бути передбачений захист акумуляторів від перевищення напруги заряду, яке може призвести до великих зарядних струмів, що небажано. Тому в таких випадках передбачають додатковий регулятор, що обмежує зарядний струм. Якщо зарядний генератор – електрична машина сталого струму, то необхідний захист від розряду акумулятора через генератор, коли напруга генератора нижче напруги акумуляторної батареї.

Можливі наступні режими буферної роботи акумуляторних батарей:

2.1. Режим безперервної підзарядки характеризується тим, що живлення споживачів здійснюється від головного джерела, а буферна батарея, яка повністю заряджена, знаходиться в режимі безперервної підзарядки струмом $I_3 \cong 0,01Q_{ном}$ для компенсації внутрішніх втрат і невеликих періодичних розрядів (рис.14).

Для забезпечення такого режиму необхідно підтримувати напругу в межах $1,5 \div 1,6$ В на кожному акумуляторі. Будь-яке відхилення від цього режиму призводить до поступового розряду батареї або до інтенсивного «кипіння» акумуляторів. При строгому дотриманні даного режиму можна продовжити термін служби акумуляторів до 18-20 років.



Рис.14 – Графік роботи акумуляторів в режимі безпосереднього підзарядки

Режим безперервної підзарядки акумуляторів можна забезпечити тільки в тому випадку, коли головне джерело, що обладнане автоматичною системою регулювання напруги, забезпечує точну відповідність напруги зі зміною струму навантаження, враховуючи стан буферної батареї. Головний недолік – відносна складність регулювання напруги на акумуляторній батареї.

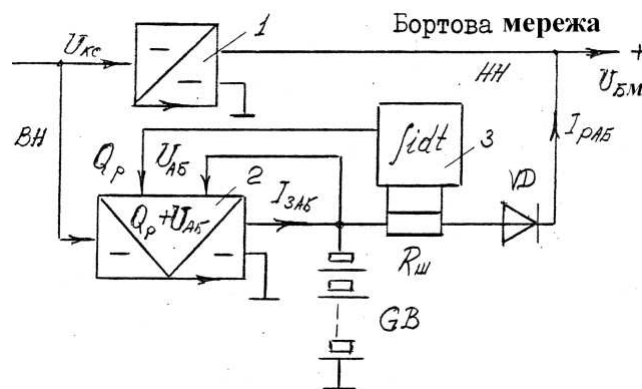


Рис.15 – Структурна схема роботи акумуляторної батареї з постійною підзарядкою

Один з можливих варіантів реалізації методу постійної підзарядки представлений структурною схемою на рис.15.

Живлення споживачів бортової мережі низької напруги здійснюється від силового перетворювача 1 високої напруги в низьку, а підзарядка акумуляторної батареї здійснюється від окремого малопотужного перетворювача 2, вихідна напруга якого підтримується на акумуляторній батареї з урахуванням її напруги U_{AB} і ступеня розрядженості Q_p . Ступінь розрядженості акумуляторної батареї визначається інтегратором 3 розрядного

струму. Діод VD виключає підзарядку акумулятора від бортової мережі й забезпечує її підживлення при зниженні напруги бортової мережі при підвищенні навантаження або відключенні головного перетворювача.

З метою виключення можливого перевантаження підзарядного перетворювача 2 при розряді акумуляторної батареї на пікове навантаження необхідно, щоб величини внутрішніх опорів під зарядного 2 R_{02} та силового 1 R_{01} перетворювачів напруги і акумуляторної батареї R_{OGB} відповідали нерівності

$$R_{02} > R_{01} > R_{OGB}.$$

2.2. Режим імпульсної підзарядки характеризується тим, що струм під зарядного джерела автоматично встановлюється залежно від напруги буферної батареї, тим самим підтримується постійною напруга на затисках кожного акумулятора в межах $1,5 \div 1,6$ В. Для забезпечення такого режиму роботи акумулятора необхідно, щоб система регулювання відслідковувала зміни напруги на акумуляторній батареї і при $U_{ABmin} = 1,5$ В форсувала підзарядне джерело, а при досягненні $U_{ABmax} = 1,6$ В переводила його на мінімальну потужність, забезпечуючи I_{ABmin} . Переваги імпульсного режиму підзарядки приблизно такі ж, що і безперервного. Крім того, він реалізується при значно простішій системі автоматичного регулювання, оскільки вона містить компаратор на два рівня напруги U_{ABmax} і U_{ABmin} . Головний недолік – при безпосередньому ввімкненні акумулятора в бортову мережу спостерігається коливання напруги бортової мережі від U_{ABmin} до U_{ABmax} (рис. 16).

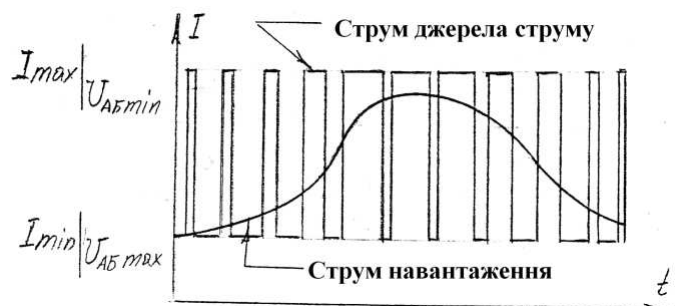


Рис. 16 – Графік роботи акумуляторної батареї в режимі імпульсної підзарядки

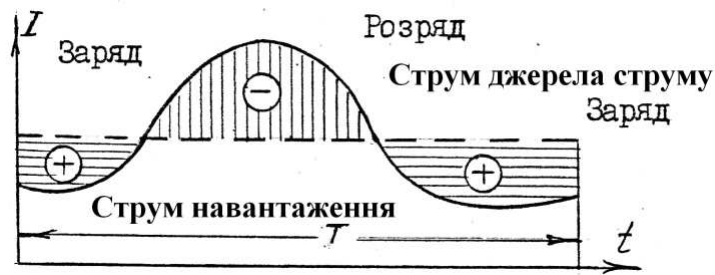


Рис. 17 – Графік роботи акумуляторної батареї в режимі середнього струму

2.3. Режим середнього струму (рис. 17) характеризується тим, що головне джерело віддає весь час в мережу один і той же практично незмінний середній струм незалежно від коливання струму навантаження. Оскільки акумуляторна батарея має менший внутрішній опір, ніж головне джерело, то при великих навантаженнях вона значно розряджається і живить навантаження сумісно з головним джерелом. При малих навантаженнях відбувається підзарядка акумуляторної батареї. Кількість електрики, що передається акумулятору, повинна бути більшою відібраної на величину втрат в акумуляторі, а також з урахуванням саморозряду батареї. Акумуляторна батарея в режимі середнього струму на відміну від режиму безперервної підзарядки працює з частковими зарядами й розрядами, тому термін служби скорочується до 8-9 років. Однак для досягнення цього режиму немає необхідності застосовувати складні регулятори напруги.

2.4. Режим постійного заряду характерний тим, що буферна батарея під'єднана паралельно джерелу головного струму і сумісно з ним забезпечує живлення споживачів енергії бортової мережі. Джерело головного струму оснащено регулятором напруги, яка повинно підтримуватися на одному рівні незалежно від величини навантаження. Акумуляторна батарея в цьому разі піддається більш глибоким і тривалим розрядам, а баланс енергії заряду і розряду не завжди виконується, тому акумуляторна батарея може бути як перезарядженою, так і недозарядженою. Для забезпечення позитивного зарядно-розрядного балансу напругу на акумуляторах піднімають до величини, що забезпечує, з одного боку, максимально можливу швидкість заряду, а з

другого – ця напруга не повинно бути дуже великою для споживачів електроенергії, наприклад для ламп розжарювання.

На рухомому складі міського електричного транспорту знайшов застосування режим постійної підзарядки, якому притаманні переваги й недоліки розглянутого режиму роботи буферної акумуляторної батареї.

2.5. Періодична буферна робота полягає у тому, що при великому навантаженні використовується один з чотирьох розглянутих режимів, а при зниженні навантаження її живлення здійснюється тільки від акумуляторної батареї. Підзарядка виконується періодично під час буферної роботи. Такий режим найекономічніший. Загальний термін роботи буферної батареї дещо вищий, ніж при режимі розряд-заряд, оскільки число розрядно-зарядних циклів для одного й того ж періоду часу при періодичній буферній роботі менше, ніж при режимі розряд-заряд. Тут можливе застосування акумуляторних батарей значно меншої ємності.

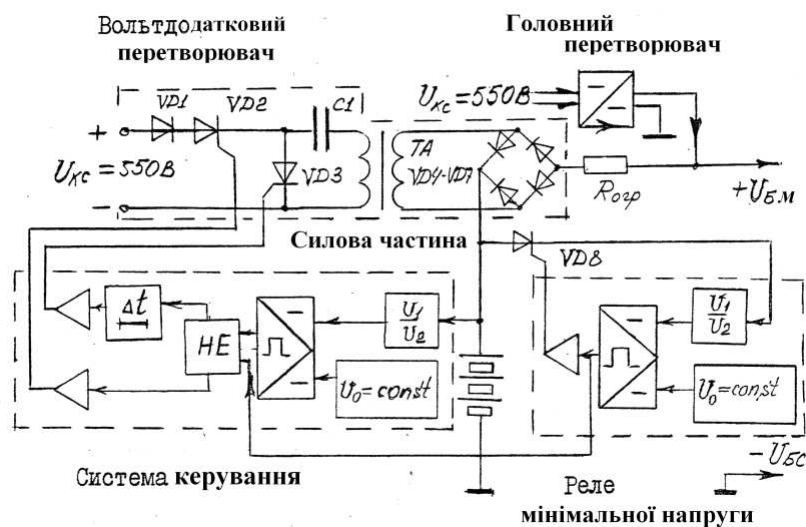


Рис. 18 – Структурна схема роботи акумуляторної батареї при сталій підзарядці з розділенням мереж заряду і розряду

2.6. Подальший розвиток схем безпосередньої підзарядки акумуляторних батарей можна проілюструвати на прикладі застосування імпульсного вольтодобавочного перетворювача (рис. 18), що працює на принципі частотно-імпульсної підзарядки акумуляторної батареї з обмеженням підзарядного струму.

При нормальному режимі роботи бортової мережі її споживачі отримують електроенергію від головного джерела – статичного перетворювача напруги або від мотор-генератора, а акумулятор під заряджається через обмежуючий резистор $R_{обм}$ та діодний міст $VD4-VD7$. При необхідності форсування підзарядки, наприклад, при зниженні температури або глибокого розряду акумуляторної батареї підвищення зарядної напруги забезпечує вольтододатковий перетворювач напруги.

При пікових навантаженнях відбувається зниження напруги бортової мережі низької напруги, внаслідок чого спрацьовує реле мінімальної напруги і подає пусковий сигнал на керуючий вхід силового тиристора $VD8$, акумуляторна батарея підключається на розряд паралельно з головним джерелом напруги бортової мережі. Реле мінімальної напруги видає сигнал заборони на роботу вольтододаткового перетворювача.

При зниженні навантаження напруга бортової мережі відновлюється до номінальної, струм від акумуляторної батареї знижується і при досягненні значення струму утримання тиристора автоматично вимикається. У дію вступає комбінована схема підзарядки акумуляторної батареї: головне джерело сумісно з вольтододатковим перетворювачем, тому що реле мінімальної напруги перестає подавати сигнали заборони й відкриття тиристора $VD8$.

Вольтододатковий перетворювач можна поділити на дві частини: силову і систему керування.

Силова частина містить два тиристори $VD2$ і $VD3$ конденсатор $C1$ переносу заряду, знижуючий трансформатор струму TA , що виконує додатково роль гальванічної розв'язки високовольтних і низьковольтних мереж на тролейбусі (трамваї), і діодний міст $VD4-VD7$. Вона працює наступним чином. При подачі імпульсного сигналу на керуючий електрод тиристора $VD2$ він відкривається і за експоненціальним законом відбувається заряд накопичувального конденсатора $C1$. Струм заряду конденсатора $C1$ протікає через первинну обмотку трансформатора струму TA , що у вторинній обмотці генерує перший зарядний імпульс акумуляторної батареї. При зниженні струму через

конденсатор $C1$ до величини струму утримання тиристора $VD2$ останній закривається. Після цього з витримкою часу Δt подається сигнал на тиристор $VD3$, що під час відкриття забезпечує розряд конденсатора $C1$. Імпульсний струм розряду конденсатора $C1$ формує другий зарядний імпульс на виході діодного мосту $VD4-VD7$, що поступає на вхід акумуляторної батареї. Затримка за часом необхідна для того, щоб закінчились перехідні процеси в тиристорі $VD2$. Сигнали керування виробляє система керування.

Система керування містить подільник напруги U_1/U_2 , джерело опорної напруги $U_0=const$, компаратор, ячейку заборони HE , два підсилювачі, причому одним з них підключений до виходу ячейки HE крізь лінію затримки за часом Δt . Вона працює наступним чином. При напрузі на акумуляторній батареї нижче заданої величини $U_0=const$ для даної температури електроліту компаратор переходить з очікувального режиму в режим само генерації з періодом

$$\tau > [\tau_z + \tau_p + 2 \Delta t],$$

де τ_z і τ_p – тривалості процесів заряду й розряду накопичувального тиристора $C1$;

Δt – час відновлення працездатності тиристорів (час розсмоктування зарядів у напівпровідниковому переході). Як компаратор може бути застосований блокінг-генератор з позитивною і негативною зворотними зв'язками, що підключені до джерела опорної напруги $U_0=const$ і до подільника напруги U_1/U_2 . Вихідні сигнали компаратора крізь ячейку заборони HE подаються на вихідні підсилювачі, причому один з них увімкнений крізь лінію затримки Δt , функції якої може виконувати одновібратор. Імпульси з підсилювачів крізь трансформатори розв'язки (на схемі не показані) подаються на керуючі електроди відповідних тиристорів.

Реле мінімальної напруги працює аналогічно, але є тільки один силовий вихідний канал і видає імпульси заборони на роботи вольтдодаткового перетворювача напруги в режимі розряду акумуляторної батареї на споживачів бортової мережі.

Однією з переваг даної схеми є стала підзарядка акумуляторної батареї навіть при відмові вольтдодаточного перетворювача напруги, але при низькій температурі електроліту буде спостерігатися недозаряд акумуляторної батареї.

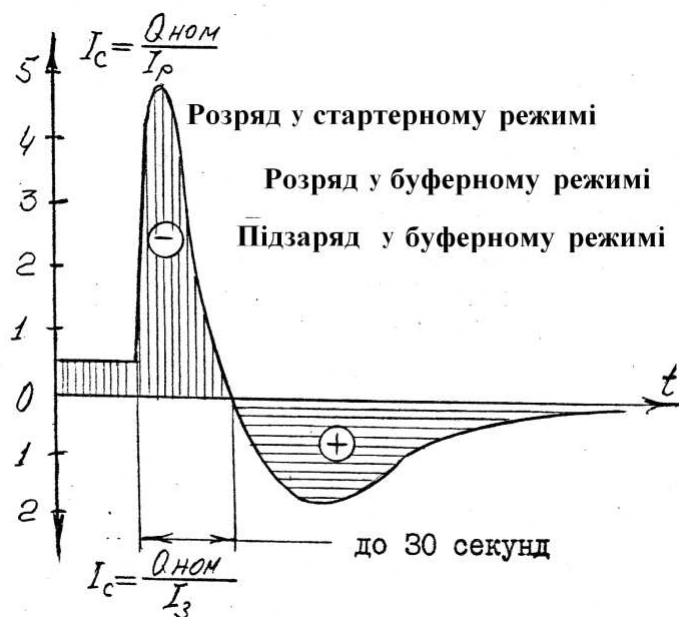


Рис. 19 – Графік роботи акумулятора у стартерному режимі

2.7. Одним з різновидів буферного режиму роботи акумуляторної батареї є стартерний режим роботи, що полягає в короткочасному (до 30 секунд) навантаженні акумуляторної батареї великими струмами до $(3-5)Q_{\text{ном}}$ при знижених температурах (рис. 19). Такий режим спостерігається на тролейбусах при роботі дінастартера штанговловлювача. У залишковий час акумуляторна батарея працює в буферному режимі і її ємність відновлюється при сталій зарядній напрузі від головного джерела бортової мережі. Останнє, як правило, призводить до перезарядки акумулятора, що збільшує розклад води і доводиться частіше її доливати. Окрім того, акумуляторна батарея покриває інші пікові навантаження, що виникають у процесі роботи рухомого складу, наприклад, пуск двигуна насоса гідропідсилювача руля.

Великі розрядні струми призводять до підвищення концентрації реагентів у граничному шарі електроліту, його нагрівання і значних механічних навантажень за рахунок динамічної дії струму.

Звідси впливають особливі вимоги до стартерних акумуляторів:

- здатність віддавати великий розрядний струм при можливо малому падінні напруги, тобто малий внутрішній опір;
- малі габарити й вага при достатній ємності;
- надійна робота при наявності великих коливань температури навколишнього середовища;
- швидке відновлення ємності при заряді в експлуатаційних умовах;
- сталість напруги.

Термін роботи акумуляторної батареї, яка працює в стартерному режимі, набагато менший, ніж в інших режимах.

3. Аварійний режим роботи акумуляторної батареї на міському електротранспорті виникає при відключенні транспортного засобу від контактної мережі на тривалий термін (стоянка транспорту в нічний час з подачею сигналу «Аварія») або при виході з ладу головного генератора. В цьому випадку можливий глибокий розряд акумуляторної батареї, тому після повернення рухомого складу в депо потрібна перевірка залишкової ємності і постановка акумуляторної батареї на заряд і, можливо, ще проведення тренувальних циклів. Так, на рухомому складі міського електричного транспорту застосовується буферний режим роботи акумуляторних батарей, але треба відмітити деякі особливості їх експлуатації.

При зниженні температури електроліту для підтримання незмінної швидкості заряду лужних акумуляторів необхідно підвищення напруги джерела зарядного струму. Тому в реле-регуляторах передбачена легко регульована уставка напруги або переключення фіксованих уставок для літньої і зимньої експлуатації акумуляторів. Але вже при температурі електроліту -20°C підвищення зарядної напруги стає настільки значним, що виникає потреба у вжитті заходів для обмеження напруги на навантаженні. Це досягається шляхом ввімкнення навантаження крізь додаткові баластні опори, що з енергетичного погляду не є кращим рішенням. Іншим способом є неприпустимість зниження температури електроліту нижче -10°C шляхом електричного підігріву батареї.

При буферній роботі в режимі сталої підзарядки необхідно дотримувати деяких правил:

- вводити в роботу тільки батареї, що мають повну номінальну ємність;
- підтримувати батарею у відносно зарядженому стані (не менше ніж на 80-100%);
- періодично, не рідше 10 днів, доливати батарею водою, підтримуючи номінальний рівень електроліту;
- не допускати надлишкового циклування батареї для попередження прискореного заряду;
- періодично перевіряти регульовану зарядну напругу, наприклад, для батареї НКЛБ-70 в режимі сталої підзарядки напруга при температурах +20°C, -10°C і -20°C відповідно повинна бути 1,50÷1,55 В; 1,59÷1,60 В; 1,70÷1,75 В;
- бажано не допускати зниження температури електроліту нижче за 0°C;
- раз на два роки змінювати електроліт;
- кожні 5 місяців перевіряти й коригувати густину електроліту і його забруднення поташем.

ЗАРЯД АКУМУЛЯТОРІВ

Заряд акумуляторів – процес перетворення електричної енергії в хімічну шляхом пропускання крізь акумулятор електричного струму від зовнішнього джерела (ГОСТ 15596-82).

Типові зарядні криві нікель-кадмієвих і нікель-залізних акумуляторів, що наведені на рис. 20 і 21, отримані шляхом обробки експериментальних даних. Питання аналітичного вираження ще потребує свого вирішення.

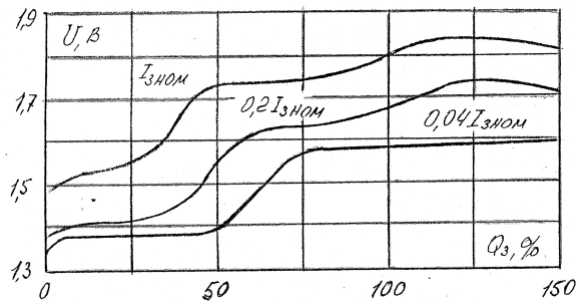


Рис.20 – Типові зарядні криві ламельних нікель-кадмієвих акумуляторів при температурі 20°C

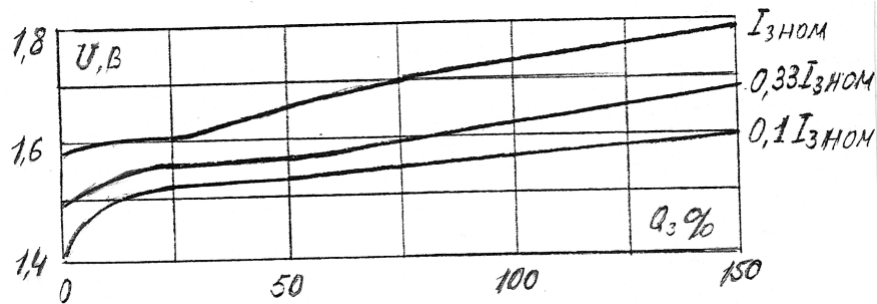


Рис.21 – Типові зарядні криві ламельних нікель-кадмієвих акумуляторів при температурі 20°C

Як видно з рис.20 і 21, у справного й правильно ввімкненого акумулятора напруга при нормальному зарядному струму повинна бути:

- на початку заряду 1,45÷1,50 В для нікель-кадмієвих акумуляторів і 1,55÷1,60 В для нікель-залізних акумуляторів;
- наприкінці заряду напруга досягає 1,75÷1,85 В.

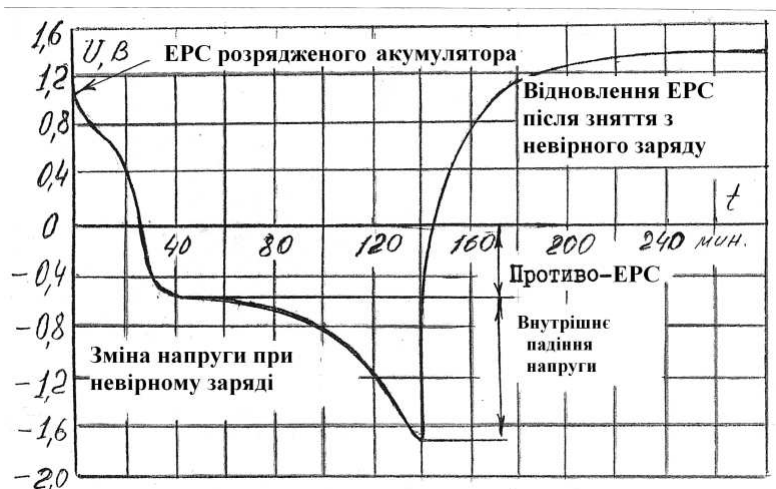


Рис.22 – Крива заряду лужного акумулятора при неправильному його ввімкненні на заряд

При неправильному ввімкненні акумулятора до зарядного джерела його зарядна крива матиме вигляд, наведений на рис. 22. Таке включення приводить до псування акумулятора, оскільки внаслідок проходження струму крізь акумулятор у зворотному напрямку він буде не заряджатися, а навпаки, розряджатися. Тому буде відбуватися подальше розкислення активних мас позитивних пластин замість їх окислення і подальше окислення активних мас негативних пластин замість їх розкислення.

Зарядна напруга акумулятора замість того, щоб зростати, як це буває при нормальному заряді, зменшується, швидко досягає нульового значення, а потім стає негативною, тобто акумулятор, як кажуть, переполюсовується. Після відключення акумулятора його ЕРС відновлюється, хоча він фактично стає глибоко розрядженим. Таке явище може спостерігатися при стартерному режимі роботи слабо розрядженої акумуляторної батареї, коли окремі акумулятори мають ємність значно нижчу за всі інші. Звідси випливає вимога – розкид ємності окремих акумуляторів в батареї не повинен перевищувати 10%. За ЕРС в батареї визначити акумулятор із заниженою ємністю неможливо. Він може бути визначений тільки за заниженою напругою відносно інших акумуляторів навантаженої батареї значним розрядним струмом.

У даний час для заряду акумуляторів застосовують три способи:

1. Заряд при сталому струмі $I_3 = \text{const}$, що отримав найбільше розповсюдження при заряді акумуляторних батарей на зарядних станціях. Тут акумуляторній батареї надається ємність $Q_3 = I_3 t_3$. У заводських інструкціях звичайно вказуються декілька зарядних режимів для нормального і прискореного режиму у процесі експлуатації і для тренувальних циклів. Час заряду, як правило, не перевищує 10-12 годин. В експлуатації, щоб надмірно не перевищувати потужність зарядного джерела, застосовують заряд зниженим струмом зі збільшеною тривалістю за часом. Окрім того, звичайно, у кінці заряду зарядний струм знижують, щоб знизити «кипіння» електроліту (хімічний розклад води).

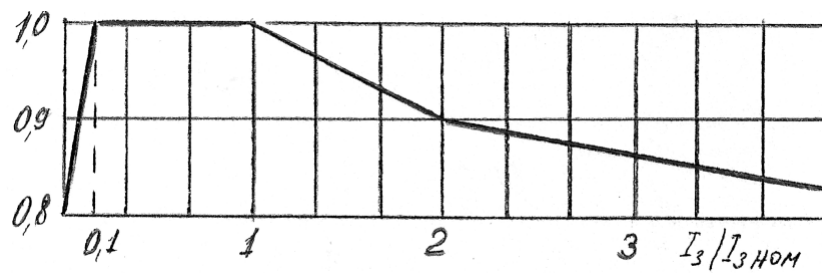


Рис. 23 – Вплив величини струму заряду на ємність, що віддають нікель-кадмієві акумулятори при температурі 20°C

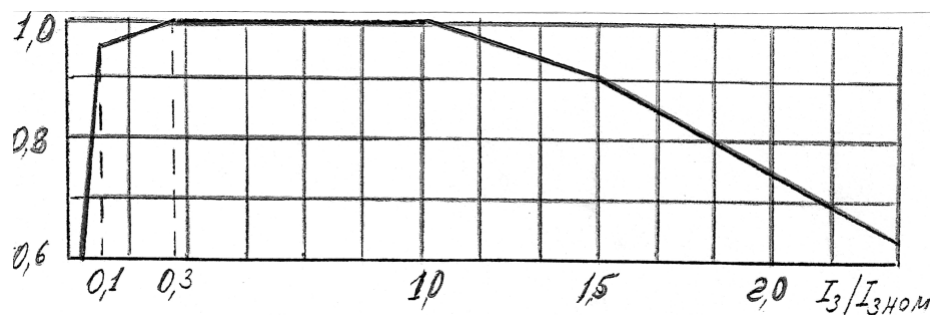


Рис. 24 – Вплив величини струму заряду на ємність, що віддають нікель-залізні акумулятори при температурі 20°C

Як видно з графіків (рис. 23 і 24) у нікель-кадмієвого і нікель-залізного акумуляторів існує область оптимальних зарядних струмів, при заряді якими акумулятори віддають максимальну ємність.

Розряджений нікель-залізний акумулятор при заряді малими струмами не заряджається, а весь струм йде на виділення газів, переважно, водню. Це пояснюється значним зниженням величини перенапруження водню на заліжному електроді. Тому заряджати нікель-залізні акумулятори струмом, меншим за $0,3I_{z, ном}$, не рекомендується.

Нікель-кадмієві акумулятори допускають заряд струмами до $0,1I_{z, ном}$.

Для нікель-кадмієвих і нікель-залізних акумуляторів у разі необхідності допускається прискорений заряд: 2,5 г зі струмом вдвічі більшим за номінальний зарядний струм і 2 г режим заряду з відповідним збільшенням зарядного струму.

Враховуючи, що при тривалому застосуванні ненормальних режимів заряду (тривалих і прискорених) спостерігається поступове зниження ємності акумуляторів. Тому в цих випадках через кожні 10-12 циклів акумулятору потрібно надавати посилений заряд нормальним зарядним струмом протягом 12 годин. При прискорених режимах заряду необхідно контролювати температуру електроліту, яка не повинна перевищувати $+45^{\circ}\text{C}$ для складного електроліту і $+30^{\circ}\text{C}$ для простого електроліту – їдкого калі.

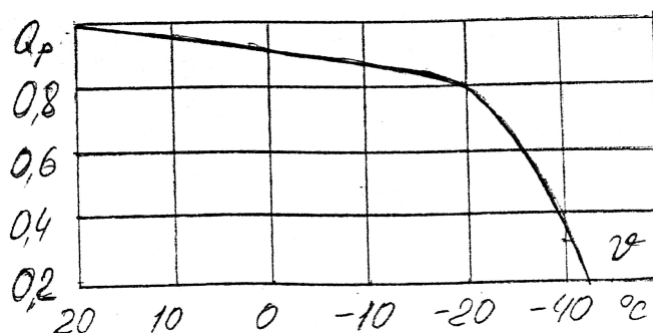


Рис.25 – Залежність розрядної ємності акумулятора від температури електроліту при заряді його номінальним зарядним струмом

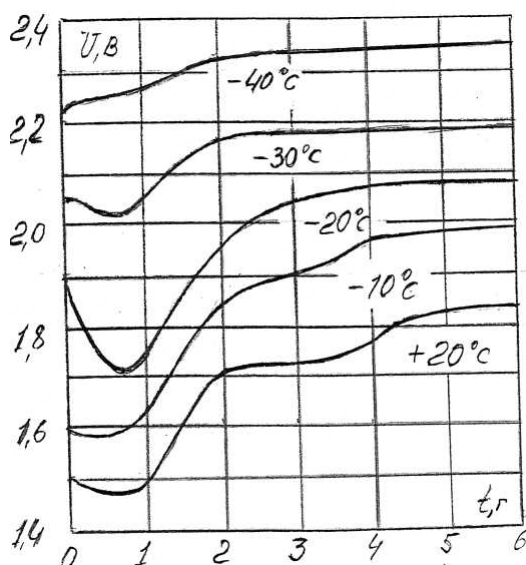


Рис.26 – Сімейство зарядних кривих акумулятора від температури при його заряді номінальним зарядним струмом

При заряді акумуляторів номінальним зарядним струмом при низьких температурах електроліту розрядна ємність акумулятора знижується (рис.25), тому тривалість заряду збільшується до 7 годин.

Окрім того через збільшення опору електроліту зарядна напруга потребує збільшення (рис.26), це особливо згубно впливає на роботу споживачів бортової мережі рухомого складу електричного транспорту (наприклад, на лампи розжарювання). Для подолання останнього використовують схемотехніку розділення ланцюгів заряду і розряду акумуляторних батарей.

2. Заряд при сталій напрузі $U_3 = \text{const}$ відбувається при роботі акумуляторних батарей у буферному режимі на рухомому складі, коли

акумулятору надається ємність $Q_3 = \int_0^{t_3} i_3 dt$. Цей режим заряду ламельних нікель-

кадмієвих і нікель-залізних акумуляторів на зарядних станціях не отримав широкого розповсюдження, тому що на початку заряду спостерігається великий зарядний струм, який швидко знижується до дуже малої величини і в подальшому практично не змінюється (рис.27).

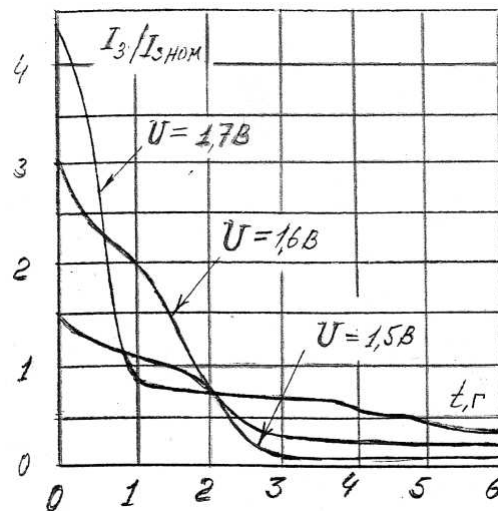


Рис. 27 – Зарядні криві нікель-кадмієвого акумулятора при сталій зарядній напрузі і температурі 20°C

У результаті цього в початковий момент відбувається струмове перевантаження, що досягає 440% від номінального зарядного струму при зарядній напрузі 1,7 В. Через подальше зниження зарядного струму процес повного заряду акумулятора триває 10 годин, а при зарядній напрузі 1,5 В. Цей процес ще більше триває в часі і досягає 40 годин.

З метою захисту акумуляторів від великих зарядних струмів іноді в зарядний ланцюг включають обмежувач зарядного струму. Схеми з обмежувачами зарядного струму широко розповсюджені при заряді лужних герметичних акумуляторів.

3. Заряд асиметричним струмом полягає в тому, що на електроди акумулятора подаються біполярні імпульси струму (рис.28) з відношенням амплітуд зарядного струму до розрядного струму $I_3:I_p \cong 1:10$ і тривалістю $t_p:t_3 \cong 2$.

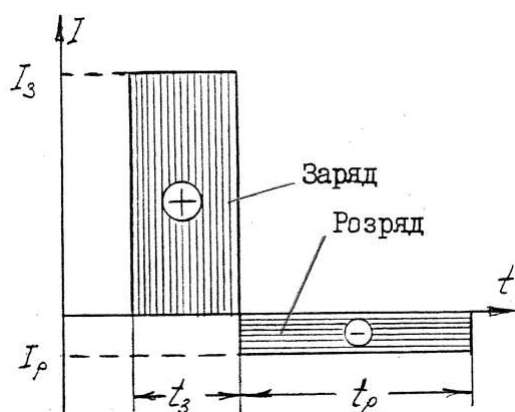


Рис. 28 – Біполярний асиметричний імпульсний заряд акумулятора

При періодичній зміні напрямку струму в результаті того, що фронт дифузії не встигає віддалитися на помітну відстань від поверхні електроду, відбувається різке зниження дифузійних обмежень і електродної (концентраційної) поляризації. Тут під дифузією розуміємо процес, що протікає при переміщенні атомів, іонів, молекул, носіїв електричних зарядів або їх комплексів внаслідок тяжіння до рівновагового розподілу мігруючих частинок в даному об'ємі. У результаті цього в граничному шарі весь час підтримується необхідна концентрація електроліту і квазістаціонарні гідродинамічні умови, що відповідають низьким рівням концентраційної поляризації. Завдяки цьому процес електрохімічного окислення активної маси на поверхні позитивного електроду і в його глибині протікає приблизно з однією швидкістю, а також за рахунок покращення проходження носіїв електричних зарядів у р-напівпровідниковому шарі зерен *NiOOH*.

У загальному випадку окремі параметри асиметричного струму певної форми мають задовольняти наступним умовам: амплітуда і тривалість анодного імпульсу мають бути, з одного боку, достатньо великими, щоб забезпечити рівномірний електрохімічний процес Ni^{3+} по всій глибині активної маси. З другого боку, вони не повинні перевищувати граничного значення, щоб поверхневі ділянки електроду не досягли величини потенціалу виділення кисню. Амплітуда і тривалість катодного імпульсу мусять бути такими, щоб за час його проходження поверхневі ділянки електроду не встигали відновлюватися до з'єднання Ni^{2+} нижчої валентності.

Застосування зарядів асиметричним струмом дозволяє у процесі заряду акумулятора надати йому більшу ємність, хоча енергетично цей метод менш економічний, ніж розглянуті вище. Окрім того, цей метод дозволяє покращити роботу акумулятора шляхом виконання квазірозрядно-зарядних циклів.

РОЗРЯД АКУМУЛЯТОРІВ

Розряд акумуляторів – процес, під час якого акумулятор віддає енергію в зовнішній ланцюг (ГОСТ 15596-82).

Оскільки напруга акумулятора і ємність, яку він віддає, залежать від величини розрядного струму, в заводських інструкціях для кожного типу акумулятора вказують струм нормального розряду. На практиці розряд акумулятора здійснюється струмами різної величини. Тому для оцінки працездатності акумуляторів при різних розрядних струмах використовують експериментальні розрядні криві або отримані розрахунковим шляхом за наведеними раніше формулами із застосуванням додаткових параметрів, наведених в ГОСТ 9240-71. Як показує практика, розрахункові розрядні криві відрізняються від експериментальних не більше ніж на $\pm 5\%$.

Таблиця 1 – Параметри нікель-кадмієвих акумуляторів за ГОСТ 9240-71

Параметр	Позна-чення	Розмір-ність	Вели-чина
Сталі рівняння розрядних кривих акумулятора:			
Середнє значення ЕРС розрядженого акумулятора (рис.8)	E_0	В	1,26
Різниця ЕРС, що відповідає точці В, в якій лінія продовження прямолінійної ділянки $E=f(Q_{\text{зал}})$ перетинає вісь ординат і ЕРС розрядженого акумулятора	ψ_0	В	1,12
Розрядна ємність акумулятора, що відповідає 100-годинному розрядному режиму в частках Q номінальної при $V=20^\circ\text{C}$	Q_ψ	А·г	1,1 $Q_{\text{ном}}$
Різниця між початковою ЕРС ненавантаженого акумулятора (точка С) і ЕРС, що відповідає точці В, в якій лінія продовження прямолінійної ділянки $E=f(Q_{\text{зал}})$ перетинає вісь ординат	φ_0	В	0,06
Розрядна ємність акумулятора в точці А початку прямолінійної ділянки розрядної характеристики в частках Q номінальної	Q_φ	А·г	0,3 $Q_{\text{ном}}$
Падіння напруги на повному внутрішньому опорі зарядженого акумулятора при кратності розрядного струму $I_c=0,01$	$U_{\text{го}}$	В	0,04
Безрозмірні коефіцієнти	α	-	0,26
	β	-	30

Значення наведених в ГОСТ 9240-71 параметрів можна визначати за формулами з використанням експериментальних даних:

$$\beta = \frac{E_0 - U_{ro_{HOM}}}{U_{ro_{HOM}}};$$

$$\alpha = \frac{Q_{\psi_{HOM}} [\ln \beta U_{ro_{HOM}} - \ln (\beta U_{ro_{HOM}} - 0,8 U_{r1_{HOM}})]}{I_{c1}};$$

$$Q_{\psi} = \frac{\alpha I_{c1}}{\ln \beta U_{ro_{HOM}} - \ln (\beta U_{ro_{HOM}} - 0,8 U_{r1_{HOM}})},$$

де $U_{ro_{HOM}}$ і $U_{r1_{HOM}}$ - падіння напруги на повному внутрішньому опорі зарядженого акумулятора, відповідно при 100 і 1 – годинних режимах розряду і нормальній температурі електроліту, В;

U_{r1} - падіння напруги на повному внутрішньому опорі розрядженого акумулятора при розрядному струмі, що чисельно дорівнює номінальній ємності $I_{01}=Q_{HOM}$ в умовах різних температур навколишнього середовища, В.

Оскільки у формулах застосовують встановлені значення падіння напруги U_r на повному внутрішньому опорі сталому струму, то його потрібно відраховувати за вольтметром через 7 хвилин після включення акумулятора на 100 – годинний розрядний режим.

Таблиця 2 – Залежність параметрів U_{ro} і Q_{ψ} від температури ГОСТ 9240-71

Температура, °С	0	-10	-20	-30	-40
Параметр: U_{ro} , В	0,05	0,06 (0,06)	0,09 (0,06)	0,09 (0,06)	0,09 (0,06)
Q_{ψ} в частках Q_{HOM} А·г	1	0,9 (0,9)	0,6 (0,8)	0,2 (0,6)	0 (0,3)

Примітка: Вирази у дужках відносяться до роботи акумулятора з електролітом густиною 1,26-1,28 г/см³.

Сімейство розрядних кривих, звичайно, наводиться за часом (рис. 29), але для енергетичних розрахунків іноді зручніше їх наводити залежно від розрядної ємності (рис. 30).

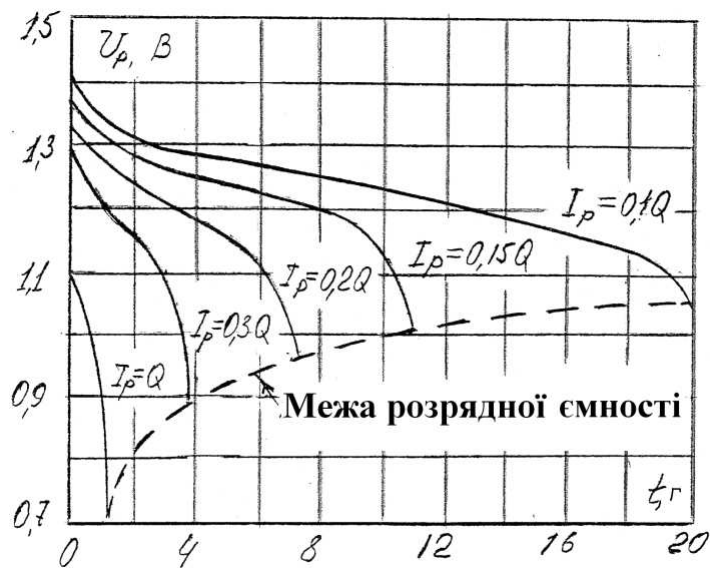


Рис. 29 – Криві розряду лужного нікель-кадмієвого акумулятора при температурі 20°C

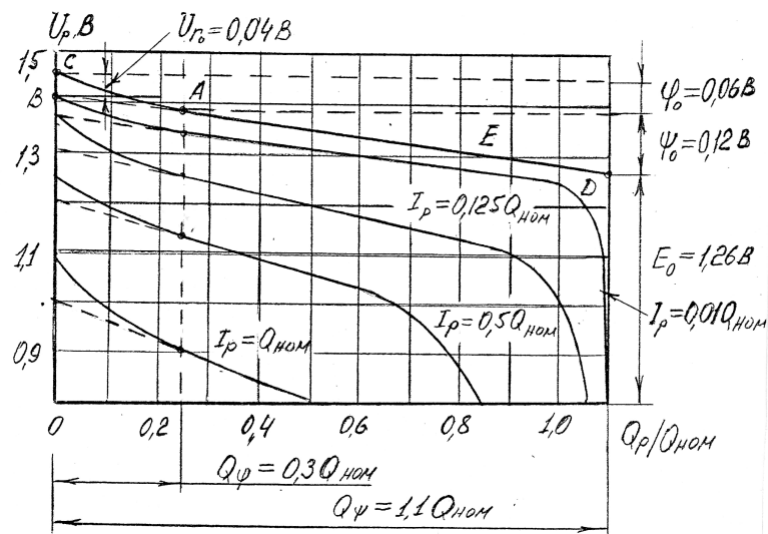


Рис. 30 – Розрахункові розрядні криві нікель-кадмієвого акумулятора при температурі 20°C

З розрядних кривих видно, що зі збільшенням розрядного струму падає напруга на виході акумулятора, тому що зростає внутрішнє падіння напруги в самому акумуляторі. Зниження розрядної ємності зі збільшенням розрядного

струму обумовлено, з одного боку, внутрішніми процесами в активних масах електродів, а з іншого – обмеженою кінцевою напругою.

Мінімально допустиме значення кінцевої напруги вибирається з умови недопущення переполюсовання окремих акумуляторів зі зниженою ємністю і мінімально допустимою напругою мережі.

На величину розрядної ємності і напруги на затисках акумулятора сильний вплив має температура, оскільки вона впливає на внутрішній опір і швидкість протікання хімічних процесів в активній масі електродів (рис. 31).

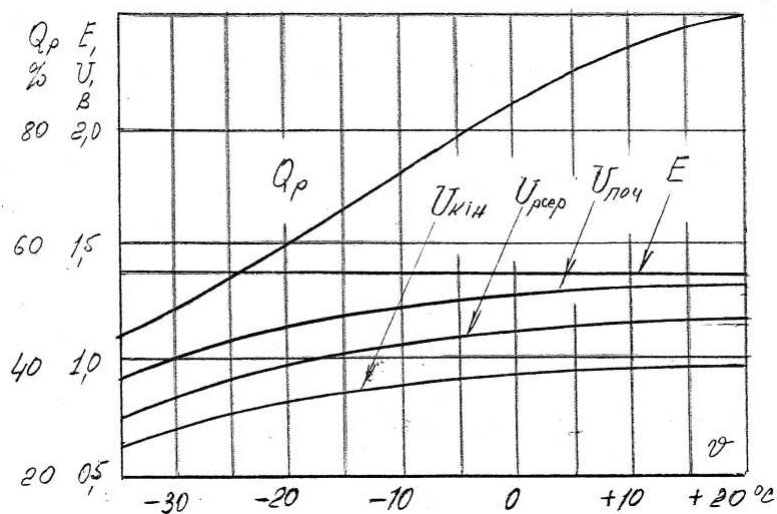


Рис. 31 – Залежність розрядної ємності, ЕРС, напруг початкового, середнього і кінцевого нікель-кадмієвого акумулятора від температури

Розрядна ємність також залежить від температури при заряді акумулятора, тому що зі зниженням температури зростають втрати і акумулятор недоотримує енергію при заряді.

Наявність в електроліті поташу K_2CO_3 призводить до зниження розрядної ємності (рис. 32), тому що в процесі її накопичення збільшується внутрішній опір акумулятора і погіршується іонообмінний процес у приелектродному просторі. У зв'язку з цим у процесі експлуатації проводять періодичну заміну електроліту.

Розрядна ємність також залежить від напруження акумулятора, що вимірюється в зарядно-розрядних циклах (рис. 33), тому що в процесі роботи акумулятора відбувається фізичне зношення активних мас електродів.

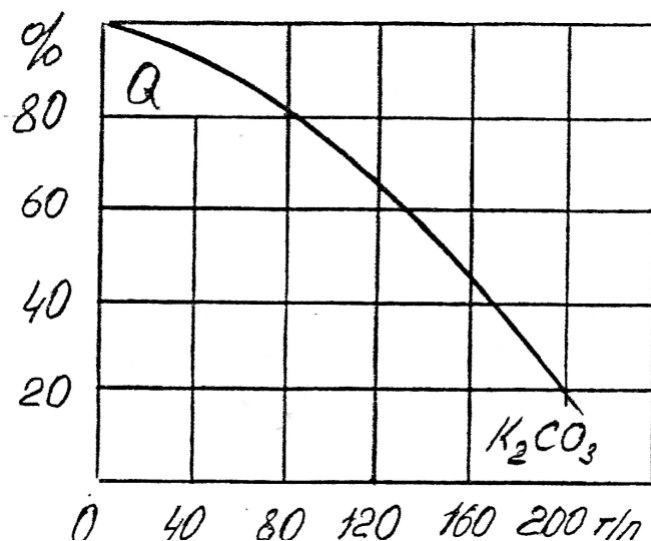


Рис. 32 – Залежність ємності нікель-кадмієвого акумулятора від вмісту поташу в електроліті

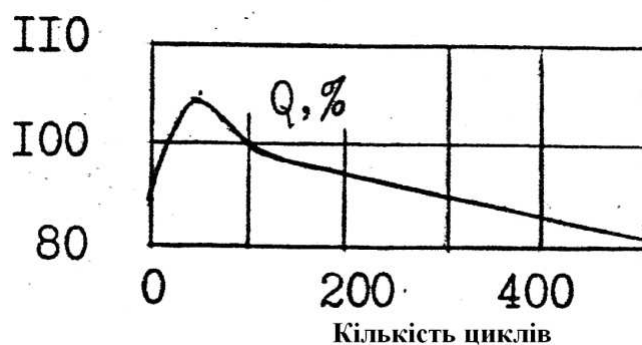


Рис. 33 – Залежність ємності нікель-кадмієвого акумулятора від кількості циклів зарядів-розрядів

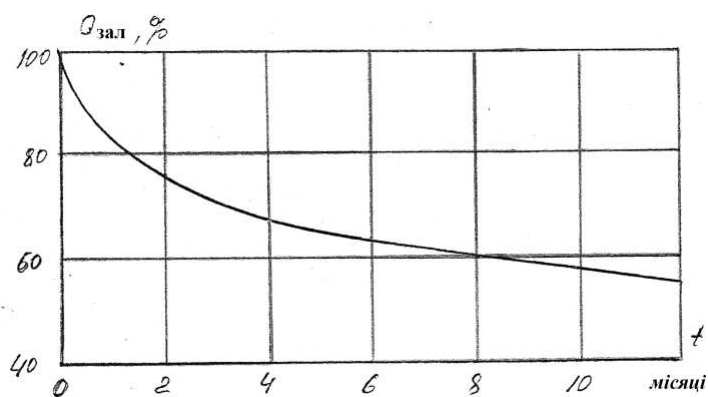


Рис. 34 – Зниження ємності нікель-кадмієвого акумулятора при зберіганні в зарядженому стані

При зберіганні акумуляторів у зв'язку з наявністю саморозряду знижується розрядна ємність (рис. 42), що обмежує термін зберігання зарядженої

аккумуляторної батареї. Як видно з графіка $Q_{зал\%}=f(t)$ (рис. 34), зниження залишкової ємності має характер зменшення і з плином часу зменшується ще більше.

Слід відзначити, що при зберіганні лужних аккумуляторів недопустимим є їх підзаряд малими струмами, як це виконують при зберіганні кислотних аккумуляторів, тому що при заряді малими струмами відбувається не відновлення активних мас електродів, а розкладання води електроліту.

ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В АКУМУЛЯТОРАХ

При включенні аккумулятора на стале навантаження усталене значення напруги встановлюється не одразу – в перший момент напруга дещо вища, ніж усталена. Аналогічно відразу після відключення мережі напруга дещо менша звичайного значення, що характерне для розірваного ланцюга. Час, за який напруга змінюється від вихідної до усталеної, називається перехідним часом. Він звичайно знаходиться в межах до однієї секунди. Вимірювання внутрішнього опору аккумулятора на сталому і змінному струмах дають різні значення, причому результат вимірювання на змінному струмі залежить від частоти. Це означає, що аккумулятор є інерційним елементом і не може бути представлений джерелом сталої ЕРС з послідовно ввімкненим активним опором, а його схема заміщення повинна вміщувати реактивні елементи. Характер еквівалентної схеми заміщення важливий для оцінки якості напруги бортової мережі при роботі в буферному режимі, коли спостерігаються пульсації напруги зарядного джерела, і при перехідних процесах, коли відбуваються включення і відключення навантаження.

Еквівалентна схема аккумулятора для усталеного режиму являє собою поєднання джерела ЕРС з повним внутрішнім опором сталому струму аккумулятора. Тут необхідно відмітити, що ЕРС і r – повний внутрішній опір сталому струму (рис. 35) – залежить від ступеня зарядженості аккумулятора і величини розрядного струму I_p .

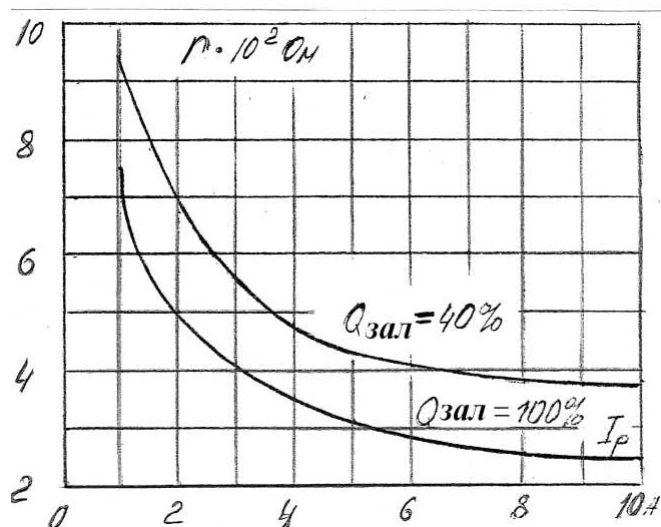


Рис. 35 – Повний внутрішній опір сталому струму акумулятора КН-10, що визначений методом вольтамперметра

У більшості випадків реактивна складова повного внутрішнього опору акумулятора змінному струму має ємнісний характер і пов'язана з природою електрохімічних і фізико-хімічних процесів, що протікають на електродах.

Розрізняють ємність подвійного електричного шару $C_{д.с}$ і адсорбційну псевдоємність $C_{адс}$.

Адсорбція – поглинання будь-якої речовини з газоподібного середовища або розчину поверхневим шаром рідини або твердого тіла за рахунок молекулярного поверхневого тяжіння.

Ємність подвійного електричного шару $C_{д.с}$ на межі поділу електрода з електролітом викликана зміною густини зарядів у подвійному шарі при зміні потенціалу електрода і відповідає $0,1 \div 0,4$ Ф/м². В еквівалентних схемах заміщення вона включена паралельно з активним опором релаксації $R_{ф}$, що відображає проходження фарадеєвського струму – струму, який обумовлений протіканням електричної реакції крізь межу поділу електрод – електроліт. Ємність подвійного шару не залежить від частоти, принаймні до частоти 10 МГц. Тут під релаксацією розуміють процес встановлення термодинамічної і статичної рівноваги у фізичній системі, що складається з більшої кількості частинок.

Адсорбційна псевдоємність $C_{\text{адс}}$ досягає $4 \div 10 \text{ Ф/м}^2$ і пов'язана з процесами електрохімічної адсорбції кисню або водню. Ця ємність в еквівалентних схемах заміщення включається паралельно з ємністю подвійного шару. Але процеси електрохімічної реакції протікають повільніше, ніж релаксація подвійного шару. Тому адсорбційна псевдоємність вже при низьких частотах (сотні чи десятки герц) починає зменшуватися зі зростанням частоти. В еквівалентних схемах заміщення для відображення цього процесу послідовно з ємністю $C_{\text{адс}}$ включається активний опір $R_{\text{адс}}$.

Ще одна причина виникнення ємнісного опору – це уповільненість дифузії. Доки акумулятор не працює, концентрація всіх компонентів електроліту у всіх точках однакова. При протіканні сталого струму концентрація у приелектродному шарі починає змінюватися і розподіл концентрації стає нерівномірним. Ця зміна триває доти, доки не утвориться якийсь стаціонарний розподіл концентрацій. Час утворення стаціонарного розподілу концентрацій – час дифузійного процесу складає приблизно 1 секунду.

При проходженні змінного струму крізь електродну систему, в якій можлива дифузія, розподіл концентрації має також періодичний характер, тобто виникає «концентраційна хвиля». Саме цей процес використовується при заряді акумулятора асиметричним струмом. Математично такий процес описується рівнянням повного опору Варбурга Z_w , що складається із послідовно з'єднаних опорів $R_w = A_w / \sqrt{\omega}$ і ємності $C_w = 1 / A_w \sqrt{\omega}$, тобто

$$Z_w = \sqrt{R_w^2 + X_w^2} = A \sqrt{\frac{2}{\omega}} = \frac{RT}{n^2 F^2 C \sqrt{\omega D}},$$

де $A_w = \frac{RT}{n^2 F^2 C \sqrt{2D}}$ - стала Варбурга;

R – газова стала;

F – стала Фарадея;

n – число електронів, що приймають участь у реакції;

C – концентрація;

T – абсолютна температура;

D – коефіцієнт дифузії.

В еквівалентних схемах заміщення повний опір Варбурга включається послідовно з опором релаксації R_ϕ .

Омічний опір акумулятора R_Ω включається в еквівалентну схему заміщення послідовно із загальним комплексним опором, що відображає процеси на поверхні й поблизу поверхні електродів (рис. 36).

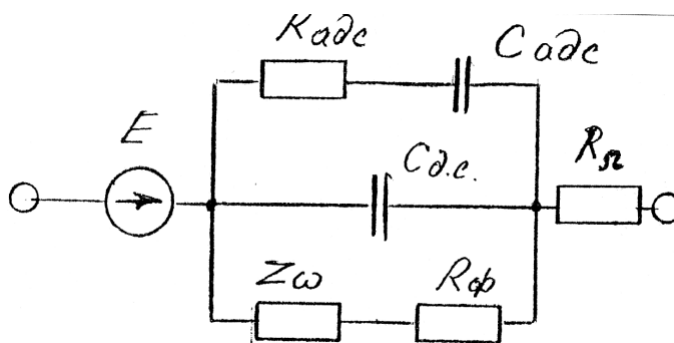


Рис. 36 – Еквівалентна схема акумулятора

Індуктивна складова повного опору акумулятора обумовлена поверхневим ефектом при проходженні струму крізь масивні металічні деталі. В основному індуктивна складова проявляється у крупногабаритних акумуляторних батареях великої ємності.

Таким чином, еквівалентна схема заміщення акумулятора являє собою складну комбінацію великої кількості активних опорів, ємностей і в ряді випадків індуктивностей. Такий характер еквівалентної схеми визначається різноманіттям процесів, що протікають в акумуляторі, а також їх розподіленним характером. У результаті еквівалентна схема не піддається практично аналітичному розрахунку і може бути визначена з тим чи іншим ступенем точності експериментально, з наступним описом емпіричними формулами. Тому на практиці застосовують спрощені еквівалентні схеми (рис. 37) з урахуванням індуктивності або виключенням.

При наявності індуктивності можна спостерігати резонансні явища, коли $X_c = X_L$. У цьому разі спостерігається мінімум повного опору акумулятора змінному струму, що стає рівним повному опору акумулятора сталому струму. Це явище спостерігається в лужних акумуляторах малої ємності. Слід

відмітити, що внутрішній опір акумулятора змінному струму залежить не тільки від частоти, але й від температури електроліту (рис. 38).

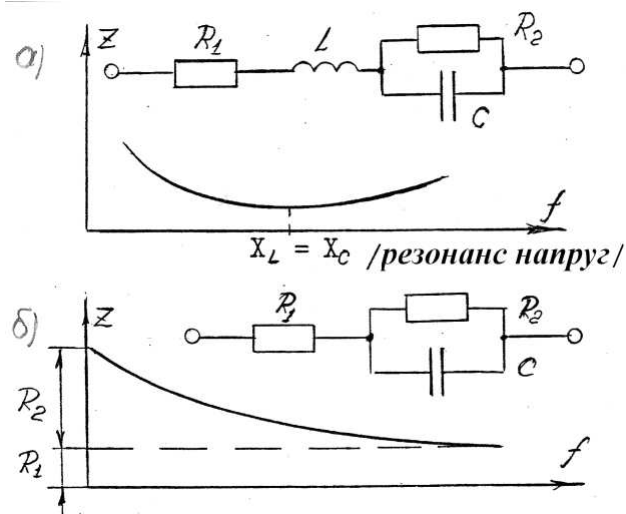


Рис. 37 – Типові криві частотної залежності внутрішнього повного опору акумулятора при різних еквівалентних схемах

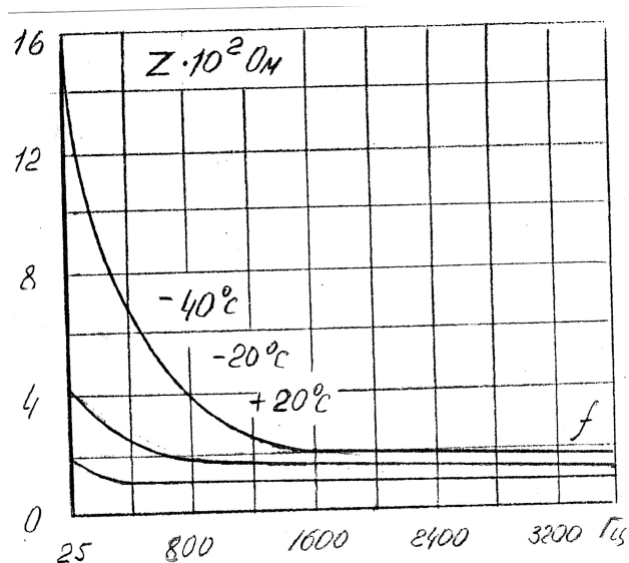


Рис. 38 – Залежність повного внутрішнього опору акумулятора КН-10 від частоти змінного струму і температури

Для отримання параметрів еквівалентної схеми, що складається з активних опорів R_1 і R_2 і ємності C , треба пропустити крізь акумулятор прямокутні імпульси струму (рис. 39). Протягом напівперіоду від а до б крізь акумулятор протікає струм, і напруга на затисках акумулятора складатиметься з ЕРС E ,

падіння напруги на омичному опорі акумулятора U_r і падіння напруги U_c на конденсаторі.

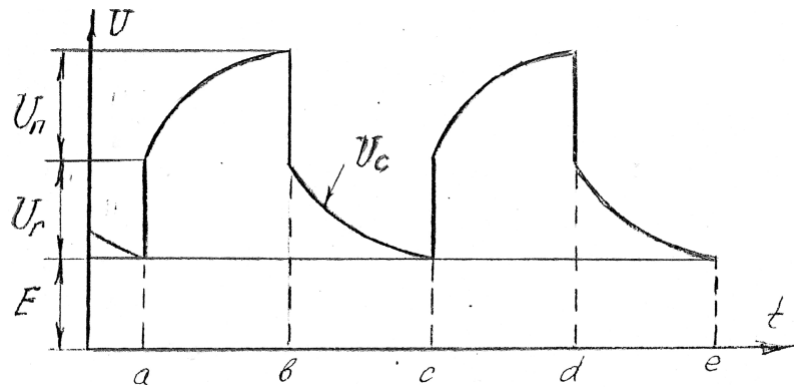


Рис. 39 – Зміна напруги на затисках акумулятора при пропусканні імпульсів прямокутної форми

Зважаючи на те, що падіння напруги U_r на омичному опорі акумулятора R_1 відбувається практично миттєво, а поляризація зростає поступово, то на осцилограмі ці два процеси будуть строго розмежовані в часі. Тому за осцилограмою легко визначити омичний і поляризаційний опір акумулятора. Потрібно тільки тривалість прямокутного імпульсу вибрати таку, щоб поляризація досягла свого усталеного значення, тобто щоб крива напруги стала паралельна осі часу. Якщо повний опір акумулятора сталому струму $r=R_1+R_2$ визначений наприклад методом вольтамперметра, то для такого самого значення струму вочевидь буде

$$R_1 = r \frac{U_r}{U_r + U_n} \quad \text{і} \quad R_2 = r \frac{U_n}{U_r + U_n}.$$

Знаючи, що дотична до кривої аперіодичного процесу відтинає відрізок від лінії усталеного значення, що дорівнює сталій часу цього процесу, то за допомогою графічного методу, визначивши значення сталої часу τ , знаходимо значення поляризаційної ємності:

$$C = \frac{\tau}{R_2}.$$

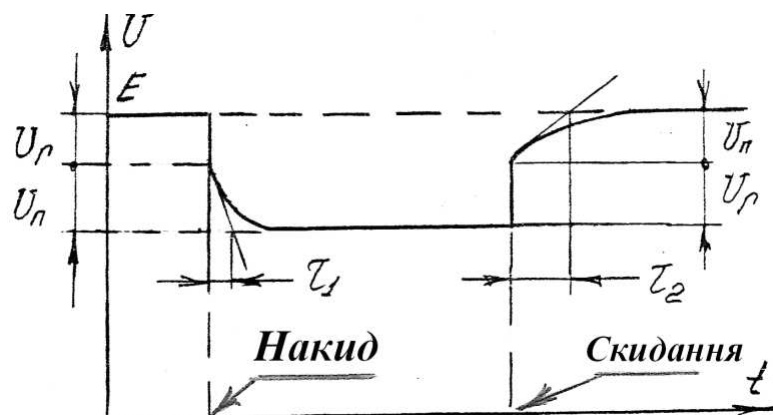


Рис. 40 – Зміна напруги на акумуляторі в перехідному процесі при накиданні й скиданні навантаження

З вищевикладеного видно, що:

- при поступових навантаженні й розвантаженні акумулятора відбуваються перехідні процеси за напругою (рис. 40);
- величина і швидкість зміни напруги залежить як від величини розрядного струму, так і від ступеня розрядженості акумулятора, тобто від залишкової ємності. Останнє можна використовувати для визначення залишкової ємності при фіксуванні розрядного струму;
- наявність поляризаційної ємності при буферній роботі акумулятора знижує пульсацію вихідної напруги зарядного джерела, тобто акумулятор виступає в ролі фільтра нижніх частот.

САМОРОЗРЯД АКУМУЛЯТОРІВ

Саморозряд – втрата енергії хімічним джерелом струму, обумовлена протіканням в ньому самовільних процесів (ГОСТ 15596-82) на електродах зі споживанням реагентів, але без генерування електричного струму в зовнішній ланцюг. Мірою саморозряду є чисельна втрата ємності електродом або акумулятором в цілому, що відбувається в результаті фізико-хімічних процесів, які визначаються природою електродів і електроліту, за певний проміжок часу.

Механізм процесу саморозряду добре видно, коли розглядати процеси, що протікають на поверхні електродів, вміщених у водний розчин їдкого калі (рис.41). Саморозряд, тобто виділення газоподібних кисню і водню, можливий, якщо електродні потенціали відповідно перевищують кисневий потенціал $\varphi_{\text{NiOOH}} > \varphi_{\text{O}_2} = 1,26 \text{ В}$ або нижче водневого потенціалу $\varphi_{\text{H}_2} > \varphi_{\text{Fe}} = 0,45 \text{ В}$.

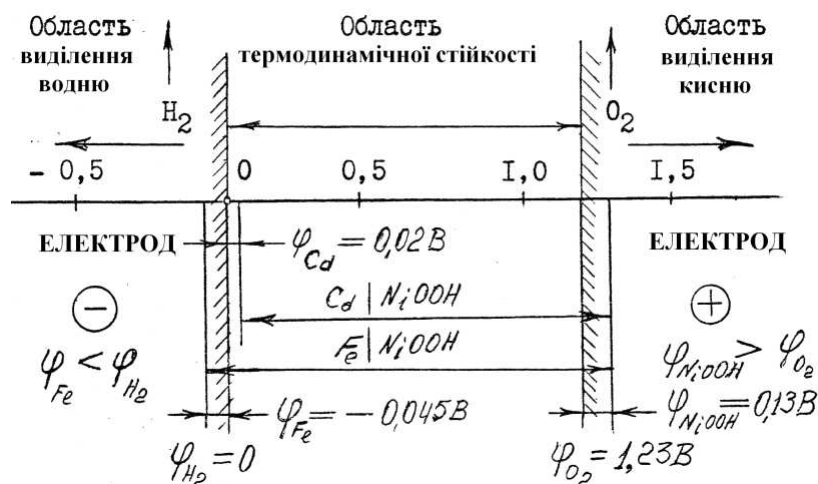


Рис. 41 – Співвідношення електричних потенціалів нікель-кадмієвого і нікель-залізного акумуляторів

Оскільки потенціал кадмієвого електроду $\varphi_{\text{Cd}} > \varphi_{\text{H}_2}$, то процес повинен протікати в області термодинамічної стійкості і водень не виділятиметься. Оскільки процеси протікають на тій же поверхні без просторового поділу, вони короткозамкнені й протікають без виділення електричної енергії в зовнішню мережу. Сумарним ефектом є невиробничі витрати реагентів – саморозчин (корозія). Аналогічні процеси будуть протікати, якщо на поверхні електродів знаходитимуться будь-які електропровідні включення з іншим електродним потенціалом, тобто металічні домішки. Саморозряд збільшується з підвищенням температури, оскільки зростає кінетична енергія іонів, а також з підвищенням густини електроліту, тому що підвищується концентрація хімічно активних речовин.

Розглянемо докладніше процес саморозряду на позитивному окисно-нікелевому електроді, де відбувається окислення води з виділенням газоподібного кисню за рахунок перевищення потенціалом електрода

кисневого потенціалу. Цей процес триватиме доти, поки потенціал окисно-нікелевого електрода не дорівнюватиме рівноважному кисневому потенціалу. Подальший саморозряд окисно-нікелевого електрода обумовлений чисто хімічною взаємодією $NiOOH$ з водою з утворенням гідрату закису нікелю і газоподібного кисню, тобто $2NiOOH + H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + O_2$. Однак швидкість цього процесу значно менше першого.

Потенціал кадмієвого електрода у водному розчині лугу приблизно на 20мВ позитивніше рівноважного потенціалу водню в тому ж розчині. Внаслідок цього кадмій не спроможний до самовільного розчину в лузі з виділенням водню. Тому саморозряд чисто кадмієвого електрода може бути пов'язаний тільки з хімічним окисом металу киснем, розчиненим в електроліті.

Залізо ж, яке негативніше водневого електрода в лужному розчині на 45мВ і до того ж володіє низькою водневою перенапругою, може розчинитися у водному розчині лугу з виділенням водню зі значною швидкістю. Цей процес і є головною причиною втрати ємності залізним електродом в бездіяльному стані. Саморозряд залізного електрода навіть за кімнатної температури дуже високий, залежно від чистоти заліза і засобу виготовлення електроліту він може досягати 40-100% на місяць. Знизити цей саморозряд можливо введенням до електроліту з'єднань миш'яку As.

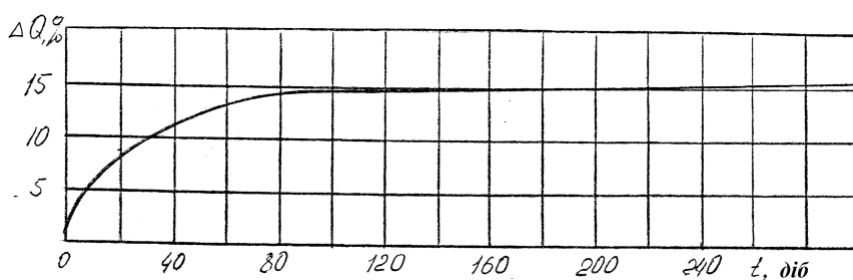


Рис. 42 – Крива саморозряду нікель-кадмієвого акумулятора

Саморозряд нікель-кадмієвого акумулятора значно нижче і за тих же умов складає приблизно 15% протягом 300 діб (рис. 42).

Окрім нормального саморозряду, викликаного природними причинами, акумулятори можуть втрачати ємність через недоліки експлуатації і утримання.

Металічні домішки в електроліті, що осаджуються на негативних пластинах, утворюють локальні пари і збільшують саморозряд; бруд на акумуляторі, повзучі солі, недоліки в ізоляції акумуляторів один від одного при складанні їх батареї, мокрі батарейні ящики або рами викликають утікання струму і швидку втрату ємності, а в деяких випадках можуть навіть призвести до короткого замикання.

АКУМУЛЯТОРНА БАТАРЕЯ 9НКЛБ-70

Як приклад розглянемо нікель-кадмієву акумуляторну батарею типу 9НКЛБ-70, що призначена для живлення в буферному режимі сумісно з генератором сталого струму споживачів електричної енергії бортової мережі тролейбусів при послідовному з'єднанні двох батарей і номінальній напрузі генератора 27 В.

Таблиця 3 – Основні технічні дані

Параметр	Розмірність	Величина
Номінальна напруга	В	11,25
Кінцева напруга	В	9
Номінальний зарядний струм	А	20
Номінальний розрядний струм	А	7
Ємність при розряді номінальним розрядним струмом при температурі +20°C	А·г	70
Те ж при температурі -40°C	А·г	14
Зниження ємності (при стендових випробуваннях) при заряді й розряді номінальними струмами залежно від напрацювання		
з 1 до 200 циклу	А·г	70
з 200 до 300 циклу	А·г	60
з 300 до 500 циклу	А·г	50

Параметр	Розмірність	Величина
Розкид ємності по акумуляторам в батареї не більше	%	10
Термін придатності батареї з моменту випуску	год	2
Габарити батареї:		
довжина	мм	407
ширина	мм	186
висота	мм	250
Маса батареї з електролітом	кг	34,5
Кількість електроліту на батарею	л	4,5-5,3
Рівень електроліту над електродами	мм	3-5

Батарея 9НКЛБ-70 складається з 9 акумуляторів, з'єднаних послідовно нікельованими шинами 2, що містяться в металічному ящику 1 (рис. 43). Для перенесення ящик має дві ручки 5.

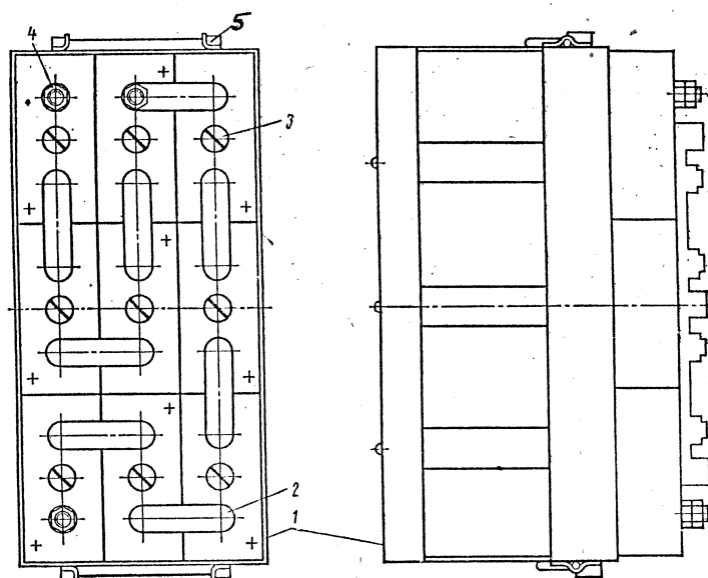


Рис. 43 – Акумуляторна батарея 9НКЛБ-70

Самі акумулятори складаються з блоків негативних і позитивних електродів, розділених сепараторами з ебонітових паличок, і містяться в залізних посудинах. Контактні планки електродів блоку з'єднані сталевими мостами з негативними і позитивними борнами, що загвинчені крізь отвори в

кришці й закріплені гайками. На кришці акумулятора розташовані знаки полярності «+» та «-» і заливний отвір, закритий пробкою 4. Ущільнення борнів здійснюється кільцевим ущільнювачем.

Умовне позначення батареї 9НКЛБ-70 розшифровують наступним чином:

9 – кількість послідовно з'єднаних акумуляторів у батареї;

НК – система акумулятора – нікель-кадмієва;

Л – конструкція електродів – ламельна;

Б – призначення батареї – для роботи в буферному режимі;

70 – номінальна ємність в А·г при розряді номінальним розрядним струмом 7 А.

Електролітом для акумулятора слугує водний розчин їдкого калі технічного ГОСТ 9285-69 марки А і В густиною $d=1,19\div 1,20$ г/см³ з добавкою 20 ± 1 г/л літію їдкого акумуляторного ГОСТ 8595-75. При експлуатації батареї в зимових умовах необхідно використовувати електроліт підвищеної густини $1,26\div 1,28$ г/см³ без добавки їдкого акумуляторного літію. Акумулятори виготовляються заводом – виробником в розрядженому стані і без електроліту, тому вони повинні бути приведені до експлуатаційної готовності. Для цього треба:

- з поверхні акумуляторів і батарейних ящиків видалити консервацію, пил, солі карбонатів зволоженою тканиною або щіткою, а потім протерти сухою тканиною;
- перевірити правильність послідовного з'єднання акумуляторів у батареї, повернути гайки на струмоведучих виводах;
- вивернути пробки із заливних отворів, залити електроліт за допомогою скляної або пластмасової воронки;
- витримати акумулятори, що залиті електролітом, протягом 1÷2 годин для просочення електродів, при цьому рівень електроліту має бути на 3-5 мм вище електродів, він вимірюється за допомогою скляної трубки (рис. 44);
- провести два тренувальні й один контрольний цикл.

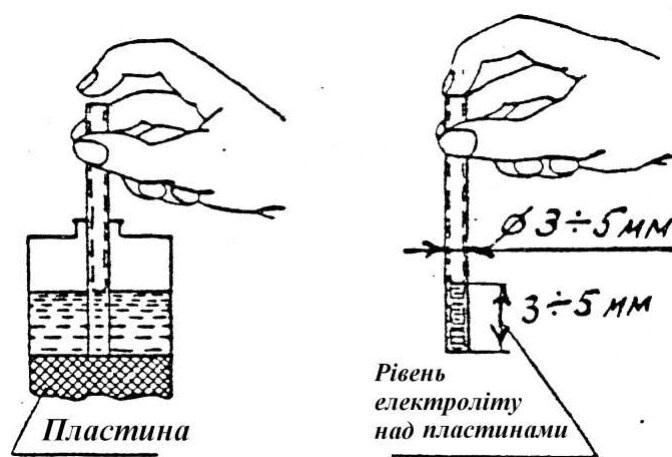


Рис. 44 – Вимірювання рівня електроліту

Таблиця 4 – Параметри режимів тренувальних циклів

Найменування	Заряд		Розряд		
1-й тренувальний	20	12	7	8	9
2-й тренувальний	20	12	7	8	9
3-й контрольний	20	10	10	4	9

При проведенні заряду необхідно контролювати температуру електроліту, яка мусить бути не вище $+27^{\circ}\text{C}$ і не нижче -10°C . При підвищенні температури електроліту вище $+35^{\circ}\text{C}$ заряд зупинити і дати змогу акумулятору остигнути. При контрольному циклі перерва між зарядом і розрядом повинна бути не менше години. Батарея вважається придатною, якщо на контрольному циклі розрядна ємність не менше 50 А·г. Якщо ємність батареї виявиться нижче 50 А·г, то треба провести ще два тренувальних циклу. При розряді на контрольному циклі заміри напруги проводять кожної години і при досягненні напруги значення 9 В виконують контроль напруги під навантаженням на кожному акумуляторі. Акумулятори з кінцевою напругою менше 0,9 В бракують і заміняють придатними. Потім акумуляторну батарею заряджають в номінальному режимі.

Завод – виробник передбачає два режими роботи батареї – номінальний і буферний, при цьому обумовлюються наступні параметри, наведені в табл.5.

Таблиця 5 – Параметри режимів роботи акумуляторної батареї

Номінальний режим				Буферний режим					
Заряд		Розряд		Заряд		Розряд			
А	г	А	г	А	В	А	С	В	Кількість пусків
20	6	7	9	4	14,0-14,5	150	2-3	2,5	3

Систематична і тривала експлуатація батарей у буферному режимі призводить до зниження ємності. Тому завод-виробник акумуляторних батарей 9НКЛБ-70 рекомендує не менше одного разу на три місяці проводити заміну електроліту з подальшим проведенням двох тренувальних і одного контрольного циклу. Для цього дозаряджають батареї, вивертають пробки, перевертають донизу горловиною і витримують в такому стані 5 хвилин, потім, качаючи з одного боку в інший, видаляють залишок електроліту з акумуляторів. У разі зниження ємності або ЕРС в окремих акумуляторах проводять їх промивання дистильованою або підлуженою водою. Після 5-10 хв. витримки із залитою водою її зливають при енергійному качанні батареї. Потім батарею переводять в нормальне положення і заливають електролітом густиною $1,19 \div 1,21 \text{ г/см}^3$ з додаванням $20 \pm 1 \text{ г/л}$ їдкого літію до рівня, що перевищує пластини на 3-5 мм.

Увага! Залишати заряджені акумулятори без електроліту більше 15 хв. забороняється через окислення пластин атмосферним повітрям.

При експлуатації в буферному режимі (особливо в літній час) доливати дистильовану воду і коригувати густина електроліту потрібно кожні 5 діб. Поверхні батареї, борни, гайки повинні бути сухими і чистими, тому їх треба періодично протирати від нальоту карбонатів і бруду. При зберіганні всі

нефарбовані металічні частини повинні бути змащені консерваційним мастилом НГ-204У ГОСТ 18974-73 або іншим консерваційним мастилом.

ПРИГОТУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ

Приготовляють електроліт у скляному, емальованому, чавунному або зварному залізному посуді. Для приготування електроліту використовують дистильовану воду, що пройшла перевірку на вміст домішок і технічний їдкий калі ГОСТ 9285-69 марки А і В з додаванням їдкого літію ГОСТ 8595-57.

Густина електроліту при експлуатації:

- у літній час $d_{15^{\circ}\text{C}}=1,19\div 1,21$ г/см³ з додаванням 20 ± 1 г/л акумуляторного їдкого літію;
- у зимовий час густина електроліту доходить до $1,26\div 1,28$ г/см³ без додавання їдкого літію.

Приготування електроліту з твердого їдкого калі відбувається наступним чином. Залізну банку з їдким калі відкривають чистим сталевим зубилом. Великі шматки подрібнюють тим же зубилом на сталевій чистій плиті. При подрібненні шматків їдкого калі необхідно захищати очі запобіжними окулярами і мати закритий хлопчатопаперовий одяг. Приблизно половину, що підлягає розчину, висипають на дно посудини, де виготовляється електроліт. Висипати одразу всю кількість не рекомендується через сильний нагрів розчину при одночасному розчиненні великої кількості калі. Після того, як розчин трохи охолоне, висипають залишок. Для отримання розчину густиною $1,18\div 1,20$ г/см³ потрібно на кожен літр води взяти 250-270 г твердого безводного їдкого калі. Розмішування розчину проводять чистою скляною або залізною паличкою.

Кількість твердого калі *КОН*, необхідну для виготовлення 1 л розчину різної густини, наведена в табл.6.

Таблиця 6 – Вміст безводного їдкого калі в 1 л розчину різної питомої ваги при 15°C

Питома вага розчину, d, г/см ³	Вміст їдкого калі KOH		Питома вага розчину, d, г/см ³	Вміст їдкого калі KOH	
	Т, г/л	С, %		Т, г/л	С, %
1,15	200	17,6	1,23	308	25,1
1,16	213	18,6	1,24	322	26,1
1,17	226	19,5	1,25	335	27,0
1,18	242	20,5	1,26	349	28,0
1,19	255	21,4	1,27	363	28,9
1,20	269	22,4	1,28	376	29,8
1,21	282	23,3	1,29	388	30,7
1,22	295	24,2	1,30	402	31,8

Приготування електроліту з концентрованого розчину відбувається його розбавленням дистильованою водою. Щоб при змішуванні розчину з водою бризки не потрапляли на одяг або в обличчя, потрібно вливати розчин у воду, а не навпаки. Оскільки при розбавленні концентрованих розчинів відбувається також виділення великої кількості тепла, то потрібно вливати концентрований розчин у воду тонким струменем і при цьому розмішувати.

З огляду на те, що густина концентрованого розчину буває різною, необхідна кількість води також буде різною. Для отримання потрібної концентрації користуємося табл.7.

Іноді густину електроліту доводять до потрібної шляхом змішування двох розчинів їдкого калі різної масової концентрації С у %. Розрахунок вихідних об'ємів розчинів різної концентрації для отримання розчину заданої концентрації (густини) проводять за правилом «хреста». Основою цього правила є адитивність мас розчинника, для чого потрібну концентрацію слід записувати в місці перетину двох ліній (рис. 45), на початку яких (зліва),

попередньо відмічають значення вихідних розчинів. Уздовж кожної з цих ліній віднімають менше число від більшого. Отримані результати слід записати на вільних місцях (з правого боку) тих же ліній. Чисельне значення цих різниць показує, скільки масових частин кожного (відповідно «верхнього» і «нижнього») з початкових розчинів потрібно взяти, щоб після їх змішування отримати розчин потрібної концентрації.

Таблиця 7 – Кількість води (в мл), яку необхідно додати в 1 л наявного розчину для отримання електроліту визначеної густини

Розчин		Потрібна густина електроліту						
Густина	Вміст <i>КОН</i> г/л	1,18	1,19	1,20	1,21	1,24	1,25	1,28
1,397	543	1250	1138	1027	931	628	545	415
1,410	563	1335	1218	1102	1006	748	604	467
1,424	582	1415	1292	1173	1073	806	659	520
1,488	605	1512	1385	1261	1147	880	726	584
1,453	631	1622	1495	1361	1152	963	802	654
1,468	655	1725	1587	1453	1347	1041	874	719
1,483	679	1829	1685	1546	1430	1118	946	786
1,498	706	1944	1796	1650	1520	1205	1026	860
1,514	731	2050	1897	1748	1622	1286	1100	929
1,530	756	2156	1997	1842	1713	1365	1174	996
1,546	779	2252	2088	1929	1795	1437	1240	1056
1,563	811	2391	2200	2055	1916	1543	1337	1147
1,580	840	1512	2334	2164	2020	1631	1420	1223
1,597	870	2645	2462	2284	2135	1735	1515	1310
1,615	902	2783	2593	2410	2255	1843	1610	1400
1,643	940	2950	2752	2565	2399	1965	1731	1505

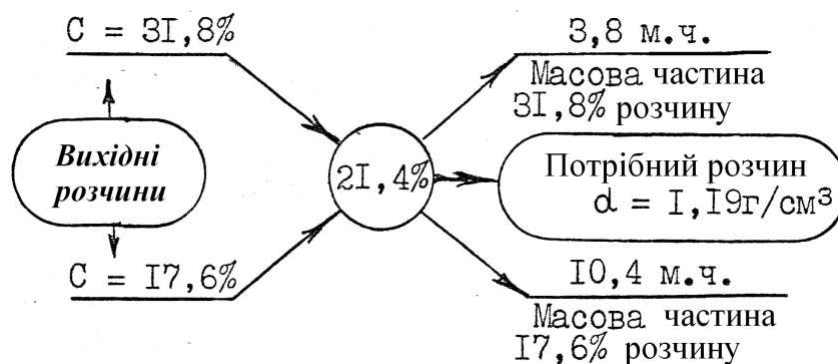


Рис. 45 – Правило «хреста»

Після змішування розчинів виготовлений електроліт ретельно перемішують скляною паличкою для вирівнювання густини за об'ємом посудини, дають остигнути до кімнатної температури і перевіряють його густину. Оскільки остання залежить від температури, то його густину приводять до густини при температурі $+15^{\circ}\text{C}$ за формулою

$$d_{+15^{\circ}\text{C}} = d_v + 0,0025(V - 15),$$

де d_v – показання аріометра при температурі електроліту V .

Якщо температура електроліту не виходить за межі $5 \div +25^{\circ}\text{C}$, то температурну поправку, як правило, не вводять.

Густину електроліту, звичайно, визначають за допомогою аріометрів. Згідно з метрологічною термінологією для визначення густини електроліту застосовуються акумуляторні денсиметри сталої маси. Аріометр являє собою симетричне відносно поздовжньої осі подовжене тіло циліндричної форми, в нижній частині якого міститься баласт, а у верхній звуженій частині – шкала (рис. 46). Для зручності роботи аріометр вміщений у прозорий скляний балон з гумовою грушею і забірною трубкою. Принцип дії аріометра ґрунтується на законі Архімеда. Оскільки електроліт змочує поверхню скла, то на межі скло-електроліт буде ввігнутий меніск, тому відлік показань слід вести за верхньою кромкою меніска.

Електроліт після виготовлення відстоюють тривалий час, щоб він не забруднювався і менше поглинав вуглекислоту з повітря, посудину з електролітом треба щільно закривати кришкою або скляним листом.

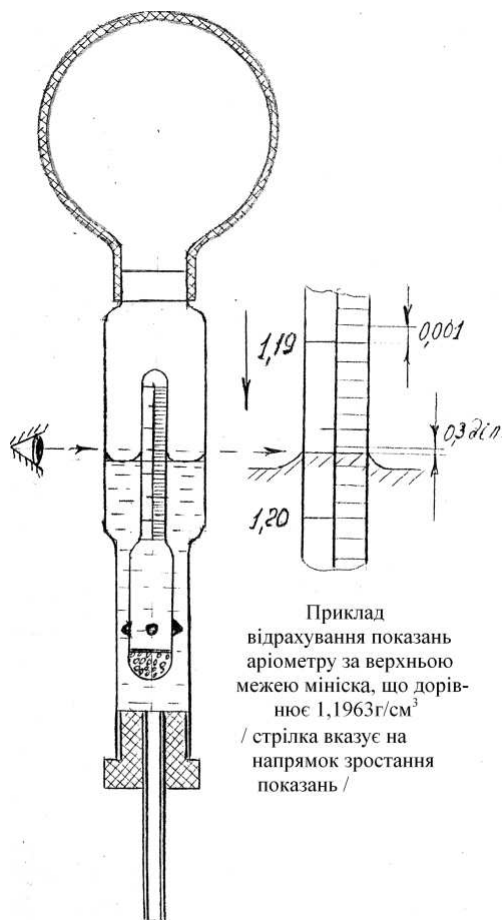


Рис. 46 – Акумуляторний аріометр з піпеткою

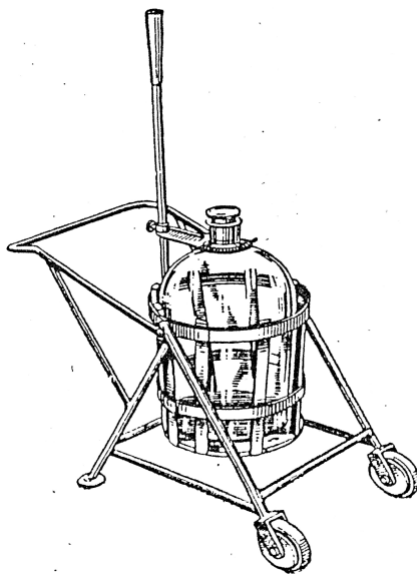


Рис. 47 – Бутіль з електролітом на візку – перевертні

Зберігати електроліт рекомендується у скляних пляшках з притертою скляною пробкою або корковою пробкою, просоченою у стеарині (рис. 47). На пляшку наклеюють етикетку з написом: «Їдкий калій, густина (наприклад) 1,20, розведений (вказати дату)». Для зручності роботи пляшку з електролітом встановлюють на спеціальний візок і закріплюють у поворотній рамі. Поворотна рама за допомогою рукоятки дозволяє нахилити пляшку для відбору з неї електроліту.

ВІДНОВЛЕННЯ (РЕГЕНЕРАЦІЯ) ЕЛЕКТРОЛІТУ

Враховуючи вартість електроліту і його згубні дії на екологічну ситуацію, питання про відновлення відпрацьованого електроліту набуває неабиякої актуальності. Сам процес відновлення електроліту не складний і не потребує спеціального обладнання. Він складається з видалення з електроліту поташу K_2CO_3 , що накопичився. Відновлення відбувається шляхом введення у відпрацьований електроліт їдкого барію $Ba(OH)_2$. Весь процес відновлення складається з декількох операцій:

1. Виготовляють гарячий розчин гідрату окису барію $Ba(OH)_2 \cdot 8 \cdot H_2O$ (ТУ 907-42), температура якого 80-90°C, при цьому в 1 л води розчиняють близько 1 кг гідрату окису барію.

2. Проводять хімічний аналіз розчинів:

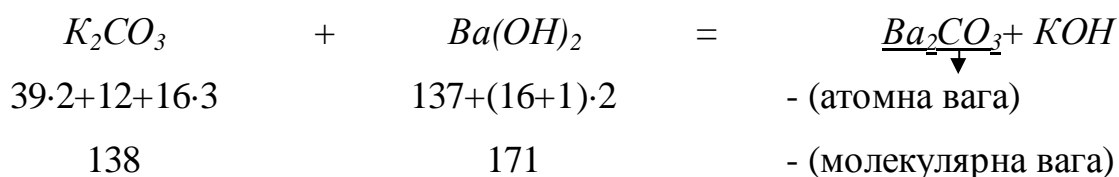
- електроліту, в якому визначається нормативна концентрація $N_{K_2CO_3}$ поташу K_2CO_3 ;

- гідрату окису барію для визначення його нормальної концентрації $N_{Ba(OH)_2}$ в розчині;

- якість дистильованої води.

Нормальна концентрація, що виражена числом грам-еквівалентів розчиненої речовини в одному літрі розчину, наприклад, 1 грам-еквівалент відповідно складає для поташу 138 г, а для гідрату окису барію – 171 г.

3. Регенерація електроліту відбувається змішуванням електроліту з гарячим розчином окису барію. При цьому протікає хімічна реакція



З реакції видно, що для відновлення однієї молі поташу потрібна одна моль гідрату закису барію. Тобто об'єм $V_{Ba(OH)_2}$ розчину гідрату окису барію для відновлення об'єму $V_{ел}$ електроліту буде

$$V_{Ba(OH)_2} = V_{ел} \frac{N_{K_2CO_3}}{N_{Ba(OH)_2}},$$

або потрібна кількість гідрату окису барію

$$m_{Ba(OH)_2} = \frac{171}{138} m_{K_2CO_3} = 1,239 N_{K_2CO_3} V_{ел}.$$

Враховуючи, що вміст діючої речовини $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в технічному їдкому барію складає 93 %, то потрібна маса технічного барію

$$m_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{0,93} \cdot \frac{171 + 8(1 + 1 + 16)}{138} N_{K_2CO_3} V_{ел} = 2,454 N_{K_2CO_3} V_{ел}$$

Звичайно гідрату окису барію беруть трохи менше, щоб не допустити присутності $Ba(OH)_2$ у відновленому електроліті, тому що гідрат окису барію згубно впливає на роботу акумулятора.

4. Після цього розчин відстоюють протягом не менше 12-15 годин для випадіння осаду вуглекислого барію.

5. З відстояного розчину відбирають пробу на хімічний аналіз для визначення:

- вмісту їдкого літію;
- вмісту залишкової вуглекислоти CO_2 , який повинен бути не вище 5 г/л.

За відсутності в регенованому електроліті вуглекислоти CO_2 необхідно перевірити електроліт на можливий надлишок в ньому гідрату окису барію $Ba(OH)_2$. При виявленні в електроліті гідрату окису барію відбувається його видалення додаванням в електроліт розрахованої кількості поташу. Якщо вміст

вуглекислоти CO_2 перевищить 5,0 г/л, в цьому разі відбувається повторна регенерація електроліту.

6. Після доведення хімічного складу електроліту до потрібного проводять доведення його густини шляхом додавання більш концентрованого розчину їдкого калі або дистильованої води.

7. Розчин електроліту в акумулятор рекомендується заливати тільки з кімнатною температурою.

ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ ДИСТИЛЬОВАНОЇ ВОДИ

Для доливання в акумулятори «викип'яченої» води і для приготування електроліту застосовують дистильовану воду, що контролюється на вміст шкідливих домішок:

1. Перевірка на хлор. У пробірку з водою, що перевіряється, додають 2-3 краплі 20% - го розчину ляпісу $AgNO_3$, оскільки $AgCl$ не розчиняється, то спостерігається затемнення води. Якщо є затемнення, то ця вода не підходить для використання її в акумуляторах.

2. Перевірка на аміак. У пробірку з водою, що перевіряється, додають 3 краплі розчину сулеми – хлориду ртуті $HgCl_2$. Вода, що годиться для акумуляторів, не повинна при цьому змінювати колір. Слід відмітити, що сулема є сильною отрутою.

3. Перевірка на вміст металів. У пробірку з 20 мл води, що перевіряється, додають декілька крапель розчину сірчистого натрію – сульфіту натрію Na_2SO_3 . Придатна для акумуляторів вода не повинна при цьому фарбуватися.

4. Перевірка на вміст органічних речовин. Роблять 1%-ий розчин сірчаної кислоти H_2SO_4 на воді, що перевіряється, і кип'ятять його. У розчин, що кипить, доливають невелику кількість розчину марганцевокислого калію $KMnO_4$ (перманганату калію) до виникнення рожевого кольору. Якщо протягом трьох хвилин колір не зникне, то вода придатна для застосування в акумуляторах.

5. Перевірка на вміст вуглецю, розчиненого в дистильованій воді, відбувається змішуванням її у пробірці з водним розчином гідрату барію $Ba(OH)_2$ – барієвою водою. Затемнення розчину свідчить про присутність розчиненої вуглекислоти. Для її усунення треба підігріти дистильовану воду й охолодити в герметично закритій посудині. Необхідно уникати контакту дистильованої води та електроліту з атмосферним повітрям.

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ ВУГЛЕКИСЛОТИ В ЕЛЕКТРОЛІТІ

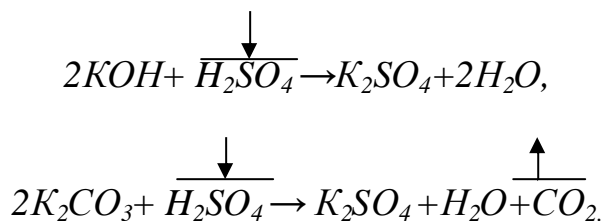
Як згадувалось раніше, забруднення електроліту поташем призводить до зниження ємності акумуляторів внаслідок збільшення внутрішнього опору електроліту при підтримці його густини незмінною, що контролюється аріометром. Це відбувається тому, що провідність розчину поташу приблизно в 2,4 раза нижче за їдкий калі, а питома вага, як це видно з табл.8, приблизно однакова (різниця лише у третій цифрі після коми). Тобто кількісний склад електроліту можна визначити тільки хімічним аналізом. Можливе застосування декількох методів залежно від потрібної точності.

Таблиця 8 – Густина водного розчину їдкого калі KOH і поташу K_2CO_3 при температурі 20°C

С, %	° KOH г/см ³	° K_2CO_3 г/см ³	С, %	° KOH г/см ³	° K_2CO_3 г/см ³	С, %	° KOH г/см ³	° K_2CO_3 г/см ³
1	-	1,007	16	1,149	-	25	1,239	-
2	1,018	1,016	18	1,169	1,169	26	1,249	-
4	1,036	1,035	19	1,177	-	27	1,259	-
6	1,054	1,053	20	1,188	-	28	1,270	-
8	1,073	-	21	1,198	-	29	1,280	-
10	1,092	1,090	22	1,208	-	30	1,291	-
12	1,111	-	23	1,218	-	31	1,301	-
14	1,130	1,129	24	1,229	1,232	32	1,312	-

Газооб'ємний метод

Газооб'ємний метод полягає у вимірюванні об'єму виділеного вуглецю CO_2 при дії на електроліт сірчаної кислоти H_2SO_4 . При цьому протікають хімічні реакції



Перша реакція нейтралізації їдкого калі, а друга – витіснення вуглецю з поташу. Деякий надлишок сірчаної кислоти гарантує повний K_2SO_4 розклад поташу. Про надлишок кислоти судять за зміною кольору індикатора, заздалегідь введеного в електроліт.

Дослід проводять наступним чином.

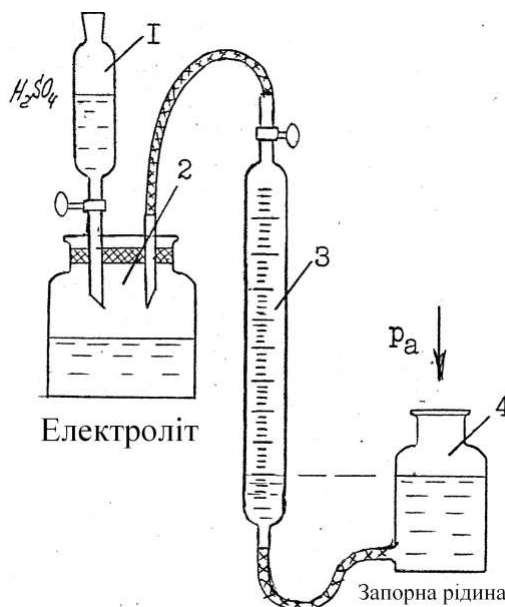


Рис. 48 – Прилад для визначення кількості вуглецю в електроліті



Відомий об'єм електроліту V_1 з додаванням декількох крапель індикатора вводять в посудину 2 і герметизують пробкою (рис. 48). Крізь пробку пропущений кінець бюретки 1, заповнений сірчаною кислотою, і трубка, що з'єднує посудину 2 з мірною бюреткою 3, яка з'єднана з посудиною 4,

заповненою запірною рідиною, яка не поглинає вуглець. Відкривають кран на мірній бюретці 3 і встановивши порівняльну посудину 4 так, щоб рідина в ньому і в бюретці 2 була на одному рівні. Це положення рідини в бюретці 3 відповідає нульовій відмітці вимірюваного об'єму. Температура повинна встановитися кімнатною.

У посудину 2 з електролітом вводять сірчану кислоту з бюретки 1, відкриваючи її кран, і спостерігають за зміною кольору електроліту. Виділений вуглець CO_2 (разом з повітрям з посудини 2) заповнює бюретку 3. Для забезпечення повноти реакції і вирівнювання температур відлік об'єму виділеного вуглецю проводять після 5 хвилин. Це виконують після зрівнювання рівнів запорної рідини в бюретці 3 і посудині 4. Кількість вуглецю в мг, згідно з даними аналітичної хімії, можна визначити за формулою

$$G_{CO_2} = \frac{P_a - P_w}{760} \cdot C \cdot \frac{V_2}{V_1},$$

де V_1 і V_2 – об'єми електроліту й вуглецю (різниця відліків до і після дослідів)

при даній температурі t° і атмосферному тиску P_a , мм рт.ст.;

P_w – пружність парів води над 1 н. розчином H_2SO_4 , мм рт.ст.;

C – вага 1 мл вуглецю, мг.

Значення пружності парів води над 1 н. розчину H_2SO_4 в мм рт.ст. і вага 1 мл вуглецю в мг беруть з табл.9 відповідно до температури t° , при якій проводився дослід.

Таблиця 9 – Залежність пружності парів H_2O і ваги 1 мл CO_2
від температури

$t^\circ, ^\circ C$	14	16	18	20	22	24	26	28	30
P , мм рт.ст.	11,7	13,2	14,9	16,9	19,1	21,6	24,3	27,4	30
C , мг	1,880	1,867	1,855	1,842	1,830	1,817	1,805	1,793	1,781

Якщо граничний вміст вуглекислоти в електроліті після його регенерації не повинен перевищувати 5 г/л, тобто $G=5\text{мг/мл}$, то при об'ємі $V_I=50$ мл (використання мірної колби ємністю 50 мл), температурі навколишнього середовища $t^\circ=20^\circ\text{C}$ і барометричному тиску $P_a=740$ мм рт.ст. об'єм вуглецю складає

$$V_2 = V_1 \frac{760}{P_a - P_w} \cdot \frac{G_{CO_2}}{C} = 50 \cdot \frac{760}{740 - 16,9} \cdot \frac{5}{1,855} \approx 141,5 \text{ мл}$$

При розрахунках пружності парів води і вага 1 мл CO_2 були взяті з табл. 9.

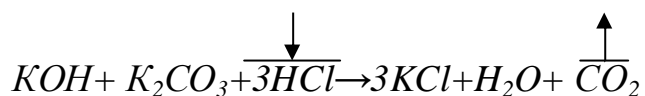
Отже для проведення аналізу електроліту на вміст вуглекислоти об'єм мірної бюретки 3 повинен бути не менше 150 мл. При проведенні первісного аналізу електроліту треба використати мірні колби меншого об'єму, наприклад, ємністю 20 мг.

Об'ємний метод.

Сутність об'ємного аналізу полягає у вимірюванні об'єму реактиву, точно необхідного для реакції з визначеним об'ємом речовини. Сам процес називається титруванням, а реактив – титрувальним розчином. Концентрація титрувального розчину, тобто кількість речовини в одиниці об'єму називається титром розчину. Для кількісного аналізу калієвого електроліту об'ємним методом в якості титру застосовують 0,2 нормальний розчин соляної кислоти HCl , тобто його титр $T_{0,2HCl}$ – 0,2 нормальний розчин соляної кислоти, в якому міститься 7,3 г соляної кислоти на 1 літр розчину.

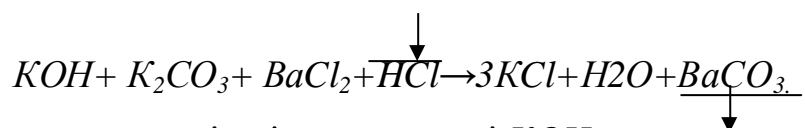
Кількісний аналіз вмісту поташу K_2CO_3 проводять наступним чином.

У пробірку з 20 мл контрольованого електроліту додають 2 краплі метилоранжу і титрують 0,2Н розчином соляної кислоти до появи жовтогарячого кольору. Фіксують об'єм витраченого розчину соляної кислоти V_I в мл. Тут відбуваються такі хімічні реакції:



В іншу пробірку з 20 мл контрольованого електроліту додають близько 7-8 мл 1,0н. розчину хлористого барію $BaCl_2$ і 8-10 крапель 0,1%-го розчину

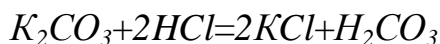
фенолфталеїну і одразу титрують 0,2н. розчином соляної кислоти HCl при обережному помішуванні. При появі червоного кольору фіксують об'єм витраченого розчину соляної кислоти V_2 в мл. Тут відбувається така реакція:



Таким чином, на нейтралізацію їдкого калі KOH витрачено V_2 мл розчину соляної кислоти, а на зв'язування всього калію в електроліті V_1 мл соляної кислоти, на утворення вуглекислого барію $BaCO_3$, тобто на заміщення калію барієм було витрачено V_3 мл соляної кислоти:

$$V_3 = V_1 - V_2.$$

Для визначення вагової концентрації поташу в електроліті розглянемо хімічну реакцію заміщення радикалу вугільної кислоти на хлор соляної кислоти:



$$138 - 73 \quad (\text{молекулярна вага})$$

$$G_{K_2CO_3} - G_{HCl} = 0,2 \cdot 73 \cdot 10^{-3} V_3$$

$$(\text{реальна вага}).$$

Вирішення цієї пропорційної залежності має такий вигляд:

$$G_{K_2CO_3} = \frac{138 \cdot 14,6 \cdot 10^{-3}}{73} V_3 = 27,6 \cdot 10^{-3} V_3 \text{ г/п,}$$

де V_3 – об'єм розчину соляної кислоти, витрачений на титрування поташу, мл.

Коли врахувати, що допускається в розчині свіжого або регенерованого електроліту поташу не більше 5 г/л, то в даному разі витрати титрованого 0,2 н. розчину соляної кислоти на літр електроліту

$$V_2 = \frac{G_{K_2CO_3}}{27,6 \cdot 10^{-3}} = \frac{5}{27,6 \cdot 10^{-3}} = 181,2 \text{ мл.}$$

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ ЇДКОГО ЛІТІЮ В ЕЛЕКТРОЛІТІ

(метод Сміта 1871 р. – стандартний)

В електроліт, що застосовується при експлуатації акумуляторів у теплий час, вводять до 20 ± 1 г/л їдкого літію $LiOH$, тому іноді виникає необхідність визначення його складу у водному розчині їдкого калі KOH з домішкою K_2CO_3 . У цьому разі застосовують непрямий метод кількісного аналізу. Спочатку у відомому об'ємі електроліту калій і літій переводять в хлориди KCl та $LiCl$ дією на нього соляною кислотою HCl , випарюють і зважують. Потім суміш обробляють сірчаною кислотою H_2SO_4 , тобто хлориди калію і літію переводять в сульфати K_2SO_4 і Li_2SO_4 , легко прожарюють і знову зважують. За отриманими результатами складають систему рівнянь

$$\begin{cases} \frac{KCl}{K}x + \frac{LiCl}{Li}y = A; \\ \frac{K_2SO_4}{2K}x + \frac{Li_2SO_4}{2Li}y = B. \end{cases}$$

Знаючи атомні маси хімічних елементів, можна встановити значення коефіцієнтів при невідомих

$$\begin{cases} \frac{KCl}{K} = \frac{74,56}{39,10} = 1,907, \\ \frac{LiCl}{Li} = \frac{42,40}{6,94} = 6,120. \end{cases} \quad \text{і} \quad \begin{cases} \frac{K_2SO_4}{2K} = \frac{174,85}{2 \cdot 39,10} = 2,236, \\ \frac{Li_2SO_4}{2Li} = \frac{109,95}{2 \cdot 6,94} = 7,921. \end{cases}$$

подати систему рівнянь у вигляді

$$\begin{cases} 1,907x + 6,120y = A; \\ 2,236x + 7,921y = B, \end{cases}$$

вирішення якої буде таким:

$$x = \frac{7,921A - 6,120B}{1,482};$$
$$y = \frac{1,907B - 2,236A}{1,482}.$$

Тут A – вага суміші хлоридів калію і літію;

B – вага суміші сульфатів калію і літію;

x – кількість калію;

y – кількість літію.

Можна отримати кращі результати, якщо спершу визначити вагу суміші хлоридів A , а потім осадити весь хлор хлорованим сріблом $AgCl$, вага якого C . У цьому разі система рівнянь буде

$$\begin{cases} \frac{KCl}{K}x + \frac{LiCl}{Li}y = A; \\ \frac{K_2SO_4}{2K}x + \frac{Li_2SO_4}{2Li}y = B, \end{cases}$$

а її коефіцієнти

$$\begin{cases} \frac{KCl}{K} = \frac{74,56}{39,10} = 1,907, \\ \frac{LiCl}{Li} = \frac{42,40}{6,94} = 6,120. \end{cases} \quad \text{і} \quad \begin{cases} \frac{AgCl}{K} = \frac{143,34}{39,10} = 3,666, \\ \frac{AgCl}{Li} = \frac{143,34}{6,94} = 20,654. \end{cases}$$

або дещо в іншому вигляді

$$\begin{cases} 1,907x + 6,120y = A; \\ 3,666x + 20,654y = C, \end{cases}$$

вирішення якої

$$x = \frac{20,654A - 6,120B}{16,951};$$
$$y = \frac{1,907B - 3,666A}{16,951}.$$

Тут більш висока точність визначення кількісного складу суміші завдяки великим коефіцієнтам для $AgCl$ порівняно з коефіцієнтами для сульфатів.

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ ЄМНОСТІ АКУМУЛЯТОРІВ

У процесі експлуатації акумуляторів часто виникає необхідність виміряти їх залишкову ємність (ступінь зарядженості). Приладів для вимірювання ємності акумуляторів промисловість не випускає, тому що сам термін «експлуатаційна ємність» містить в собі невизначеність через те, що

визначається вимогами експлуатації. Тому оцінку ємності акумуляторів здійснюють, як правило, непрямым шляхом за допомогою:

а) акумуляторного пробника

Акумуляторний пробник типу АП (рис. 50) являє собою пересувний технічний прилад магнітоелектричної системи, призначений для вимірювання ЕРС і напруги на затисках акумуляторів при навантаженні їх номінальним струмом. Вимірювачем є вольтметр магнітоелектричної системи з верхньою межею вимірювань 3 В класу 2,5.

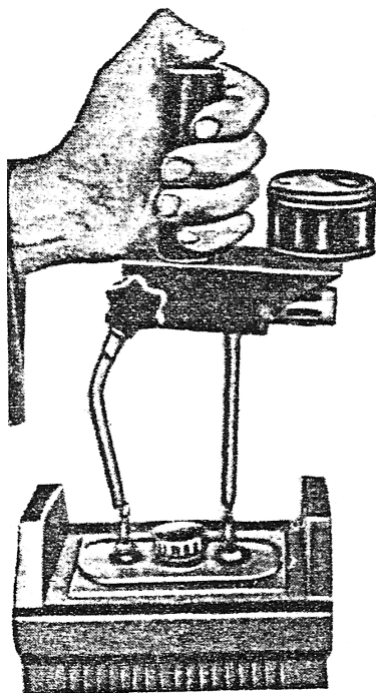


Рис. 50 – Акумуляторний пробник типу АП

Для створення навантаження на акумулятор, що випробується, пробник оснащений п'ятьма змінними навантажувальними резисторами, що забезпечують при напрузі 2,3 В розрядні струми 1; 2; 3; 6 і 12 А. Навантажувальний резистор включається кнопкою, що розміщена в ручці пробника. Вимірювальний пристрій типу М5 зі шкалою вимірювань 40 мм. Робочий інтервал температур від -40°C до $+60^{\circ}\text{C}$ при вологості до 98 %. Міцний, захищений від бризок, маса з футляром 2 кг.

Навантажувальна вилка

Це різновид акумуляторного пробника, що дозволяє виміряти на затисках акумулятора при навантаженні його резистором визначеного опору.

Лічильники кількості електрики

Лічильник ампер-годин типу Х-11 (рис. 51а) – щитовий, удароміцний, герметичний, що показує електрохімотронний прилад, що призначений для обліку ампер-годин при заряді і розряді акумуляторних батарей.

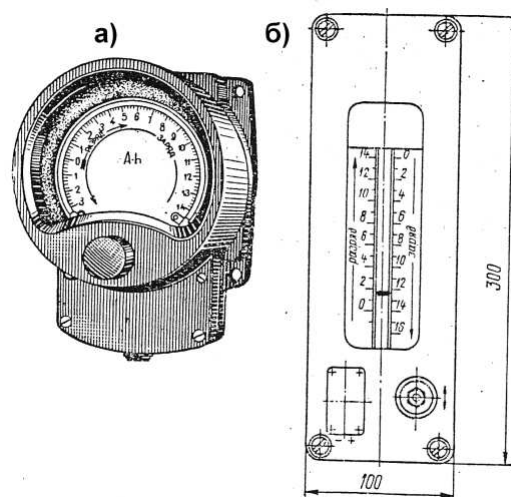


Рис. 51 – Лічильники ампер-годин типів Х-11 (а) і Х-15 (б)

Він розрахований для експлуатації при температурі навколишнього середовища від $+5^{\circ}\text{C}$ до $+60^{\circ}\text{C}$ при відносній вологості до 98 %. Лічильник ампер-годин працює сумісно з шунтами типу ШС з вихідною напругою 100 мВ. Чутливість лічильника – не менше 0,1 мВ при споживанні струму від шунта не більше 0,2 мА. Відносна похибка не перевищує $\pm 1,5\%$ кінцевого значення шкали при вихідній напрузі шунта вище 10% і до 100% номінальної напруги і $\pm 2,5\%$ кінцевого значення шкали при вихідній напрузі на шунті від 1% до 10% його номінального значення. Довжина частини шкали, що відповідає розрядній ємності 240 мм. Опір пари проводів між лічильником і шунтом не повинен перевищувати 0,4 Ом. Габарити 215×294×150 мм. Маса приладу 5 кг.

Лічильник – інтегратор типу Х-15 (рис. 51б) призначений для обліку кількості електрики, що протікає в ланцюгах акумуляторних батарей. Лічильник працює в комплекті з зовнішнім каліброваним шунтом 75 мВ

(ГОСТ 8042-61). Вимірювальним елементом лічильника є водневий електролітичний кулонметр. Вказівником лічильника слугує меніск електроліту, що знаходиться у вимірювальному коліні кулонметру. В лічильник вбудовані гальванічні елементи і перемикач, що забезпечують установку вказівника на нульову відмітку шкали. Клас точності 2,5%. Маса 2 кг. Температурний діапазон від +5°C до +60°C при відносній вологості до 80 %.

Метод вольт - амперметра

Метод вольт – амперметра (рис. 52) – експериментально-аналітичний метод визначення залишкової ємності акумулятора, заснований на використанні методики ГОСТ 9240-71, в А.Г.

$$Q_{\text{зал}} = \frac{\alpha \cdot Q_{\text{ном}}}{I_p [\ln \beta U_{ro} - \ln (\beta U_{ro} - U - E)]},$$

де E і U – ЕРС і напруга на затисках акумулятора, навантаженого резистором з омичним опором R_H , В;

I_p – розрядний струм, виміряний амперметром, А;

$Q_{\text{ном}}$ – номінальна (експлуатаційна) ємність акумулятора, А;

U_{ro} – падіння напруги на повному внутрішньому опорі повністю розрядженого акумулятора при розряді його струмом 100-годинного розрядного режиму, В;

α і β – безрозмірні коефіцієнти, що дорівнюють $\alpha=0,26$ і $\beta=30$ для акумуляторної батареї АКПБ-70.

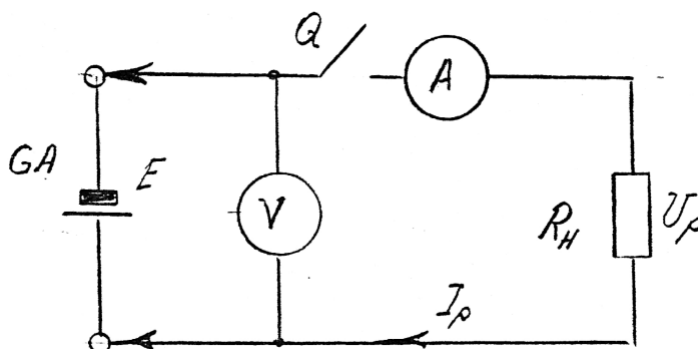


Рис. 52 – Схема вимірювань

Безпосереднє вимірювання залишкової ємності

Якщо необхідно проводити контроль ємності великої кількості акумуляторів одного типу перевіреним раніше методом, потрібно проградувати шкалу вольтметра навантажувальної вилки з еталонним навантажувальним опором безпосередньо в ампер-годинах або у відсотках ємності, що залишилася. Для цієї мети використаємо графічне зображення залежності між залишковою ємністю і напругою на затисках акумулятора при його навантаженні постійним резистором з опором, наприклад $R_H = 0,5 Q_{ном}$ (рис. 53).

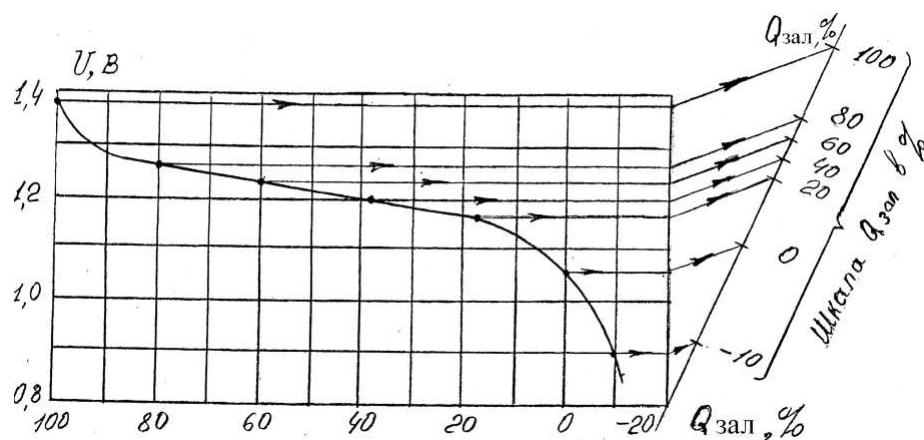


Рис. 53 – Побудова шкали вимірювача залишкової ємності акумулятора на базі навантажувальної вилки і вольтметра з розтягнутою шкалою

Як видно з рис. 53 шкала вимірювача ємності вкрай не лінійна, а при вимірюваннях використовується тільки 40% всієї шкали. З метою підвищення точності відліку є сенс застосувати вольтметр з розтягнутою шкалою (рис. 54), що заснований на використанні залежності

$$\Delta U = U_x - U_{он}$$

де U_x – вимірювана величина;

$U_{он} = const$ – опорна напруга.

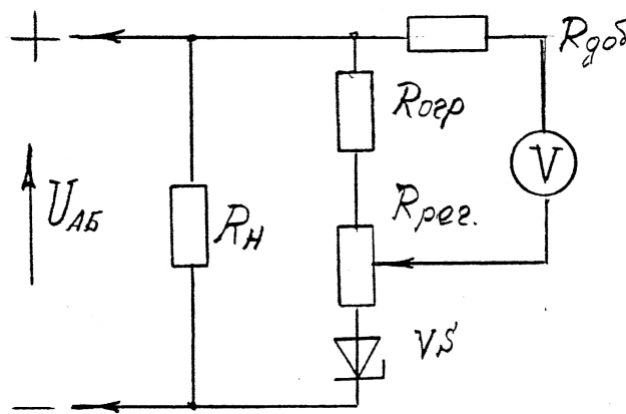


Рис. 54 – Вольтметр з розтягнутою шкалою

В якості джерела опорної напруги можливо використовувати стабілізатор типу КС107А з рівнем стабілізації напруги $U_{on}=0,7\pm0,03$ В. В цьому випадку для вимірювання напруги 1,5 В необхідний вольтметр з межею вимірювань 0,8 В, тобто шкала вольтметра буде $0,7\div1,5$ В. Введенням резистора $R_{рег}$ можливо ще більше розширити шкалу і проводити налаштування вимірювача на початкове значення вимірювань при розкиді параметрів обмежувального резистора $R_{опр}$ і стабілізатора. Додатковий резистор $R_{доб}$ обмежує верхню межу вимірювань. Величина навантаження на акумулятор визначається опором навантажувального резистору R_H .

Розряд (заряд) струмом незмінної величини

При проведенні тренувальних та контрольних циклів на зарядній станції розрядну (зарядну) ємність визначають в А·г як добуток розрядного (зарядного) струму незмінної величини, тобто при $I_p=const$ ($I_3=const$), на час t_p розряду (заряду t_3) акумулятора до кінцевого (початкового) значення напруги $U_{кон}$ ($U_{поч}$)

$$Q_p=I_p t_p \quad (Q_3=I_3 t_3)$$

Необхідно відмітити, що точність визначення розрядної ємності може бути будь-якою високою, чого не можна досягнути при визначенні зарядної ємності. Тому для оцінки технічного стану акумуляторів проводять контрольний розрядний цикл.

Інші методи вимірювання ємності

З еквівалентної схем заміщення акумулятора (рис. 37 б) видно, що повний внутрішній опір акумулятора містить у собі активний опір і ємність і ще залежить від залишкової ємності (рис. 11), тоді можливо визначати залишкову ємність за кутом зсуву між напругою і струмом при поданні на затиски акумулятора змінної напруги інфранизької частоти, тому що

$$\varphi = \arccos \frac{R_1 + R_2}{Z},$$

де

$$Z(Q_{\text{зал}}) = \sqrt{R_1^2 + \frac{R_2 X_c}{R_2 + X_c}}$$

або за периметрами релаксаційного процесу при імпульсному навантаженні акумулятора (рис. 40).

Оцінка розкиду ємності акумуляторів в батареї

Оцінка розкиду ємності акумуляторів в батареї з метою знаходження акумуляторів зі зниженою ємністю, щоб виключити їх переполюсовання при розряді великими струмами. Для цього акумуляторну батарею розряджають номінальним розрядним струмом до кінцевої напруги на акумуляторах $U_{\text{кон}}=0,9\text{В}$. Акумулятори, у яких напруга під навантаженням досягло значення нижче 0,9 В, виключають з батареї, в тому випадку, якщо неможливо вирівняти ємність всіх акумуляторів батареї. Вирівнювання ємності досягається припиненням розряду тих акумуляторів батареї, у яких напруга розряду досягло 0,9 В. Контроль здійснюють автоматичними вимірювальними приладами або оператором з вольтметра класу 0,5.

Всі виміри потрібно здійснювати не раніше 7 хвилин після відключення від зарядного пристрою.

Оцінка технічного стану акумуляторів

Для оцінки технічного стану акумуляторної батареї за її номінальною (експлуатаційною) ємністю необхідно довести акумуляторну батарею до стану повного заряду, відключити її від зарядного пристрою і через 7 хвилин

проконтролювати її ємність одним із запропонованих вище методів. Згодом цю ємність привести до нормальних умов

$$Q_{20^{\circ}C} = \frac{Q_{VX}}{1 + \alpha_T (V_X - 20^{\circ}C)},$$

де Q_{VX} – ємність, визначена при температурі V_X , °C;

α_T – температурний коефіцієнт ємності, 1/°C.

Для прогнозування зміни технічного стану акумуляторної батареї можна використати степеневу функцію (метод В.М. Михайліна) виду

$$Q(t) = Q_0 + bt^{\alpha},$$

де $Q(t)$ – приведене до нормальних умов значення ємності повністю зарядженої акумуляторної батареї в момент її діагностування;

Q_0 – початкове значення номінальної (експлуатаційної) ємності, приведеної до нормальних умов;

b – дослідний коефіцієнт вимірювання ємності в процесі фізичного зносу акумуляторів;

α – показник степені.

Залишковий ресурс визначається часом роботи акумуляторної батареї, через який ємність повністю зарядженої батареї знизиться до мінімально допустимого значення

$$t_{зал} = t_{ep} - t_{ocm} = (t_{ep} - t_1) - (t_{ocm} - t_1),$$

де $t_{зал}$ – граничне напрацювання;

t_1 і t_{ocm} – напрацювання до першого і останнього діагностування з моменту початку експлуатації.

Значення коефіцієнта можна визначити за результатами діагностичних випробувань:

- після першого випробування

$$b = \frac{Q_{ep} - Q_1}{(t_{ep} - t_1)^{\alpha}};$$

- після останнього випробування

$$b = \frac{Q_{ocm} - Q_1}{(t_{ocm} - t_1)^\alpha},$$

де Q_{zp} – гранично допустима ємність повністю зарядженого акумулятора;

Q_1 і Q_{ocm} – ємності акумулятора при першому та останньому діагностуванні з моменту початку експлуатації.

Враховуючи, що значення коефіцієнтів b в загальному випадку одні й ті ж, маємо

$$t_{zp} - t_1 = (t_{ocm} - t_1) \cdot \left(\frac{Q_{zp} - Q_1}{Q_{ocm} - Q_1} \right)^{\frac{1}{\alpha}},$$

але залишковий ресурс

$$t_{зал} = (t_{zp} - t_1) - (t_{ocm} - t_1),$$

тоді його значення буде

$$t_{зал} = (t_{ocm} - t_1) \cdot \left[\left(\frac{Q_{zp} - Q_1}{Q_{ocm} - Q_1} \right)^{\frac{1}{\alpha}} - 1 \right].$$

Значення показника степені α визначається за середнім графіком залежності $Q(t) = Q_o + bt^\alpha$, отриманим за результатами ряду вимірювань, проведених в різний час по мірі збільшення напрацювання акумулятора після першого діагностування.

При напрацюванні t_1 , t_i , t_{ocm} за результатами вимірювань ємності можна скласти систему рівнянь

$$\begin{cases} Q_i = Q_1 + b(t_i - t_1)^\alpha; \\ Q_{ocm} = Q_i + b(t_{ocm} - t_1)^\alpha, \end{cases}$$

де значення Q_1 , Q_{ocm} беруться з середнього графіка залежності $Q(t)$ при напрацюваннях t_1 , t_o , а значення Q_i при напрацюванні $t_i = 0,5(t_{ocm} - t_1)$.

Вирішуючи систему рівнянь відносно α , отримаємо

$$\alpha = \frac{\log \frac{Q_{ocm} - Q_1}{Q_i - Q_1}}{\log \frac{t_{ocm} - t_1}{t_i - t_1}}.$$

Якщо прийняти, що $t_l=0$, $t=t_{ocm}$; $Q_l=Q_o$ і $Q_{ocm}=Q_t$, то отримаємо формулу для визначення залишкового ресурсу на основі одного діагностування при напрацюванні t для випадку, коли імовірне значення показника степеня α встановлене раніше на основі статистичних даних:

$$t_{зал} = t \left[\left(\frac{Q_{cp} - Q_o}{Q_t - Q_o} \right)^{\frac{1}{\alpha}} - 1 \right],$$

де t – напрацювання з початку експлуатації до моменту проведення випробувань;

Q_t – значення ємності з моменту випробувань.

НЕСПРАВНОСТІ ЛУЖНИХ АКУМУЛЯТОРІВ І МЕТОДИ ЇХ УСУНЕННЯ

Лужні акумулятори дуже витривалі і мають тривалий термін служби. Поява в них різного роду несправностей викликана головним чином відсутністю потрібного догляду за ними. При уважному спостереженні за станом акумуляторів і потрібному догляді за ними виключена можливість розвитку ряду несправностей, які можуть бути ліквідовані на початку їх виникнення, або їх наслідки мінімізовані. Найбільш характерні несправності в лужних акумуляторах приведені нижче.

Таблиця 11 – Несправності в лужних акумуляторах

Несправності та їх ознаки	Причини несправностей	Методи їх усунення
1. Поступове зниження ємності АКБ		
а) через електроліт	а) електроліт забруднений поташем через: - тривалу роботу без електроліту; - нещільного замкнення пробок; - втрати вентиляційними кільцями пружності.	Змінити електроліт, дати акумуляторам підсилений заряд, перевірити якість вентиляційних кілець; надалі закривати пробки.
	б) густина електроліту низька, внутрішній опір акумуляторів підвищилось, пластини стали	Підвищити густину електроліту дати акумуляторам підсилений заряд.

Несправності та їх ознаки	Причини несправностей	Методи їх усунення
	менш активними.	
	в) рівень електроліту в акумуляторах низький – оголена частина пластин, що призводить до зниження активної площі.	Долити акумулятори, встановити необхідну густину електроліту, дати акумуляторам підсилений заряд.
б) пластини акумуляторів пасивні	а) акумуляторам не давали підсилені заряди.	Дати акумуляторам два повторних підсилені заряди і надалі проводити підсилені заряди.
	б) акумулятори систематично недозаряджались внаслідок: - порушення балансу енергії заряду-розряду при буферній роботі акумуляторів; - занижені показання амперметра зарядного пристрою; - утікання струму при заряді.	Проводити роботу підзарядного агрегату і рівень уставки напруги (струму) його регулятора напруги (струму). Зробити метрологічну перевірку амперметра. Ліквідувати утікання струму. Дати акумуляторам два повторних підсилені заряди.
	в) окремі акумулятори батареї внаслідок їх поганої якості систематично глибоко розряджаються.	Провести перевірку окремих акумуляторів батареї і замінити несправні (з пониженою ємністю) акумулятори.
	г) батареям, що постійно розряджаються малими струмами, не давалися нормальні заряди.	Дати акумуляторам підсилений заряд, розрядити їх нормальним струмом, після чого знову дати їх підсилений заряд.
	д) активна маса пластин будь-якого електроду або обох електродів зсипалася або внаслідок тривалої експлуатації при значній вібрації і ударному навантаженні або через недоліки заводського виготовлення пластин.	Недолік не ліквідується.
2. Акумуляторні батареї дають нормальну ємність при розряді одразу ж після заряду, а через декілька днів ємність сильно знижується.	а) утікання струму через погану ізоляцію акумуляторів батареї один від одного.	Перевірити ізоляцію акумуляторів і ліквідувати недоліки.
	б) акумулятори мають ненормально високий саморозряд через наявність в електроліті домішок важких металів.	Замінити електроліт, промити і дати батареям підсилений заряд.
3. Акумулятори не віддають ємності, при заряді сильно нагріваються і не «киплять» (немає виділення парів).	Коротке замикання в акумуляторах внаслідок: а) великої кількості осаду на дні акумулятора, замикаючих пластин;	Промити акумулятори, замінити електроліт і дати їм підсилений заряд.
	б) утворення між пластинами «містку» частинками активної маси, що випала;	

Несправності та їх ознаки	Причини несправностей	Методи їх усунення
	в) короткого замикання окремих акумуляторів між собою крізь посудини через погану ізоляцію або її відсутність;	Перевірити ізоляцію окремих акумуляторів між собою і відновити її.
	г) недоліків заводського складання: сепаратори, що розділяють пластини, змістились; при складанні акумуляторів пластини зігнуті; від розбухання активної маси пластини замкнуті накоротко.	Акумулятори відновити неможливо.
4. В зимовий час акумулятори відмовляють в роботі.	Густина електроліту низька.	Підвищити густину електроліту згідно з температурою. При температурі в межах від 0°C до -25°C густина електроліту 1,24-1,25 г/см ³ , при температурі від -25°C до -40°C густина до 1,28 г/см ³ .
5. В літній час акумулятори знижують ємність.	Електроліт в акумуляторах з розчину їдкого калі без додавання їдкого гідрату літію. Заряд акумуляторів при підвищеній температурі (в денний час).	Додати в електроліт їдкого калі їдкий гідрат літію. Замінити в акумуляторах електроліт на їдкий натр (тільки для районів зі спекотним кліматом). Проводити заряд акумуляторів в вечірній або нічний час при зниженій температурі.
6. При заряді акумуляторів вище нормального, при розряді – нижче нормального. Батарея не віддає ємності при розряді до визначеної напруги.	Погані контакти в з'єднаннях акумуляторів між собою; при заряді і розряді контакти гріються через великі втрати напруги в них.	Притерти контакти і замінити гайки, що кріплять контакти.
7. При заряді батарей з акумуляторів виділяється піна.	Електроліт забруднений органічними домішками.	Замінити електроліт
8. З акумуляторів відбувається посилене виділення повзучих солей.	а) рівень електроліту в акумуляторах високий;	Знизити рівень електроліту.
	б) густина електроліту висока;	Знизити густину електроліту.
	в) виводи струму з акумуляторів нещільні.	Підтягнути нижні гайки на виводах. Якщо це не допомагає, замінити сальники на нові.
9. Спучення стінок судів акумуляторів.	Вентиляційні отвори в пробках відсутні або забруднені.	Перевірити наявність в пробках вентиляційних отворів, прочистити їх, якщо вони забруднені повзучими солями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Калинин И. Источники питания электрических средств связи. М.: Воениздат. 1940-399с.
2. Романов В.В., Хошев Ю.М. Химические источники тока. М.: Сов.радио. 1978-264 с.
3. Багоцкий В.С, Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат. 1981-360с.
4. Справочник по электротехническим материалам. Под ред. Ю.В.Корицкого, В.Б.Пасынкова, Б.М.Тареева - Т.3. Л.: Энергоатомиздат. 1988-728с.
5. Дасоян М.Л. Химические источники тока. Справочное пособие. Л.: Энергия. 1969-587 с.
6. Измерение массы, объема и плотности. Гаузнер С.И., Кивилис С.С., Осокина А.П., Павловский А.Н. М.:Изд-во стандартов. 1972-623с.
7. Зорохович А.Е., Вельский В.П., Эйгель Ф.И. Устройства для заряда и разряда аккумуляторных батарей. М.: Энергия. 1975-208с.
8. Алакеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П. Количественный анализ. Л.: Госхимиздат. 1957-632с.
9. Терещенков В.К., Кононов Б.Т., Морозов В.П., Волков Г.И., Крутий Л.М., Тятый Б.М. Источники и первичные преобразователи энергии. Учебник. МО СССР, 1979-554с.

Навчальне видання

КРУТІЙ Леонард Михайлович,
ДАЛЕКА Василь Хомич,
ГОЛТВ'ЯНСЬКИЙ Микола Антонович,
ГОРДІЄНКО Ольга Сергіївна.

Ремонт транспортних засобів електричного транспорту. Лужні акумуляторні батареї. Конспект лекцій (для студентів 4-5 курсів усіх форм навчання напряму «Електромеханіка»).

Авторська редакція *В. Х. Далека*

План 2009, поз. 76Л

Підп. до друку
Формат 60x84 1/16
Тираж 50 пр.

Друк на ризографі
Ум. друк. арк. 4,7
Зам. №

Видавець і виготовлювач:
Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002
Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК №731
від 19.12.2001